



TITLE:

飽水状態の木材の熱軟化特性(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

古田, 裕三

CITATION:

古田, 裕三. 飽水状態の木材の熱軟化特性. 京都大学, 1998, 博士(農学)

ISSUE DATE:

1998-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3135548>

RIGHT:

飽水状態の木材の熱軟化特性

1 9 9 8

古 田 裕 三

目 次

	頁
序	1
第 1 章 木材の熱軟化に及ぼす乾燥及び熱履歴の影響	6
1. 1 実 験	7
1. 1. 1 試 料	7
1. 1. 2 測 定	7
1. 2 結果と考察	8
1. 2. 1 動的粘弾性の温度依存性	8
1. 2. 2 静的曲げヤング率に及ぼす乾燥及び熱履歴の影響	2 5
1. 3 要 約	2 9
第 2 章 木材の熱軟化異方性	3 1
2. 1 実 験	3 2
2. 1. 1 試 料	3 2
2. 1. 2 測 定	3 2
2. 2 結果と考察	3 3
2. 2. 1 熱軟化の異方性	3 3
2. 2. 2 エチレングリコールで膨潤した木材の熱軟化異方性	4 2
2. 3 要 約	4 6

第 3 章 木材の熱軟化に及ぼす構成成分の影響	4 8
3. 1 実 験	4 8
3. 1. 1 試 料	4 8
3. 1. 2 測 定	4 9
3. 2 結果と考察	5 1
3. 2. 1 ヘミセルロース及びリグニンの緩和	5 1
3. 2. 2 リグニンの緩和についての樹種依存性	6 3
3. 3 要 約	6 5
総 括	6 6
文 献	7 1
謝 辞	7 5

序

木材は、細胞により構成されたセル構造体である。細胞の壁は、複雑な層構造をしており、細胞と細胞を接合している細胞間層は、主として、リグニンで、一次壁や二次壁の外層、中層、内層は、セルロース、ヘミセルロース及びリグニンで、それぞれ構成されている。セルロース分子は、グルコースより構成される多糖で、それらが集合して 3～4nm 幅の矩形断面を持つマイクロフィブリルと呼ばれる結晶した構造体を形成している。リグニン分子は、フェニルプロパンが重合した無定形の高分子である。ヘミセルロース分子は、非結晶性の分岐のある多糖である。その一部は、リグニンと化学結合してマトリックスと呼ばれる物質を形成して、マイクロフィブリル間を充填し、また、一部は、マイクロフィブリルの表面に沈着し、マイクロフィブリルとマトリックスとを接合している。マイクロフィブリルとマトリックスは、細胞壁における基本構造単位と考えることができる。このように、木材は、複合材料がセル構造体を形成する物質であるとも考えられる。

Goring^{1,2)}は、木材より単離した構成成分の粉末状試料をキャピラリーの中に入れた後、フランジヤーを挿入し、それに荷重を乗せて、キャピラリーの周囲温度を一定の速度で上昇させた時のフランジヤーの降下量を測定することによって、試料が熱によって軟化する挙動を研究した。そして、フランジヤー降下量の温度微分値を求め、それが極大を示す温度を、試料の熱軟化温度(Softening Temperature)と定義した。このようにして求められる熱軟化挙動には、試料のガラス状態からゴム状態への転移が関係している場合が多く、熱軟化温度をガラス転移温度と見做す場合もある。

Goring によると、リグニン、ヘミセルロース及びセルロースの熱軟化温度は、

乾燥状態では、それぞれ、134～235℃、167～217℃及び231～253℃であり、湿潤状態では、それぞれ、77～128℃、54～142℃及び222～250℃である。熱軟化温度に幅があるのは、成分単離法の違いによるものと考えられる。単離の過程で、成分の構造、特に、重合度や分子の凝集状態は、著しく変化するものと考えられるので、単離した成分について求められた熱軟化温度が、木材細胞壁中のその熱軟化温度と一致するとは、必ずしも言えない。

乾燥した木材は、常温では、ガラス状態にある。それは、Goringの結果から推定されるように、細胞壁を構成している分子のガラス転移温度が、室温よりはるかに高い温度領域にあるためである。しかし、木材が湿潤状態になり、温度が高くなると、水分子が吸着し得る領域における分子のセグメント運動が活発となり、それが木材の弾性率の急激な低下として現れる。本論文では、湿潤状態にある木材が、温度の上昇によって弾性率を著しく低下させる現象を、熱軟化と呼んでいる。

木材の熱軟化は、木材の加工や利用と深く関わる重要な現象である。例えば、木材の曲げ加工は、木材を蒸煮して軟化させた時、繊維方向において圧縮破壊ひずみが飛躍的に大きくなる特性を利用した技術である。また、木材乾燥において、発生する乾燥応力は、水分、温度非定常で現れる分子の可塑化によって緩和されるが、乾燥条件が不適切であれば、乾燥応力の緩和が十分行われず、木材の割れ、落ち込み、狂いなど、種々の欠点の発生原因となる。従って、乾燥過程における樹種特有の熱軟化挙動を正確に把握することは、適正な乾燥を行うために、極めて重要なことである。木質ボードの熱圧工程では、水分、熱、圧縮力と木質エレメントのレオロジー的性質の關係に依存して、製品の品質が大きく左右されるため、木材の水分、熱による可塑化が重要な役割を果たしている。さらに、木質繊維板の原料である繊維の製造や、紙の原料であるパルプの製造における木材の解繊工程では、熱軟化による木材の可塑性を利用しており、使用樹種に応じた最適

軟化条件の決定が、エネルギーの節減と繊維の品質に、極めて重要である。最近、注目されている高温・高圧水蒸気処理を応用した、木材の新しい成形加工や薬液含浸技術なども、木材の熱軟化と深く関わる加工例である。このように、木材の熱軟化は、実用的な面で、重要な意味を持っている。

一方、基礎物性の観点からも、木材の熱軟化特性は、興味ある現象である。湿潤木材の熱軟化に関する基礎研究については、Goringの研究以外にも、多く見られる。木材から単離した成分の湿潤状態での熱軟化に関連する研究には、Guputaら³⁾、Kleinertら⁴⁾、Johnsonら⁵⁾、高村⁶⁾、畠山ら⁷⁾、Baldwinら⁸⁾、坂田ら⁹⁾、Cousins^{10,11)}、Salmenら¹²⁾、Backら¹³⁾、及び奥山ら¹⁴⁾の報告がある。高村は、Goringと同様の測定を行い、含水率の増加に伴って、セルロースの軟化温度は、ほとんど変化しないのに対して、ヘミセルロース及びリグニンのそれは、大きく低下することを報告した。すなわち、ヘミセルロースの軟化温度は、全乾状態では約200℃であるが、含水率60%になると、約20℃まで低下し、リグニンのそれは、全乾状態では約150℃であるが、含水率20%以上になると、約60℃まで低下することを示した。坂田らも同様の測定法によって、単離法の異なるリグニンについて研究し、ガラス転移温度が、単離法によって異なるが、全乾状態では、140～170℃の温度範囲に、湿潤状態では、80～100℃の温度範囲にあることを示した。また、Cousinsは、木材から単離したリグニン及びヘミセルロースの圧縮成形試料について、室温下で静的弾性率及び剛性率と含水率の關係を測定し、リグニンの弾性率は、含水率4～12%の間で40%程度しか低下しないのに対し、ヘミセルロースのそれは、含水率10～50%の間で約1/1000に低下することを示した。

湿潤状態での木材の熱軟化に関連する研究として、山田ら¹⁵⁻¹⁷⁾、Davidson¹⁸⁾、大迫ら¹⁹⁾、則元ら^{20,21)}、浦上ら²²⁾、伏谷^{23,24)}、Beckerら^{25,26)}、森泉ら²⁷⁾、佐道ら^{28,29)}、中川ら³⁰⁾、Hoglundら³¹⁾、青木ら^{32,33)}、Hillisら^{34,35)}、Vikstromら³⁶⁾、Salmen³⁷⁾、飯田^{38,39)}、及び佐藤ら⁴⁰⁻⁴²⁾の報告が挙げられる。Salmenは、飽水状態のスプルー

ス材の繊維及び放射方向について、低周波数の振り強制振動測定によって、動的粘弾性と温度の関係を研究し、室温～120℃の温度範囲に、1つの損失正接のピークを観測し、このピークにおける温度が、Goring 及び坂田らの結果から、リグニンのガラス転移温度であることを報告した。Becker らは、種々の含水率に調整したブナ材について、振り自由減衰測定によって、常温～100℃の温度範囲における動的粘弾性と温度の関係を研究し、高含水率では、測定温度範囲内に、対数減衰率のピークが観測され、繊維飽和点では、ピークを示す温度が約 80℃となることを示した。湿潤状態の木材の損失正接が、室温～100℃の温度範囲で1つのピークを示すことについては、Salmen 及び Becker ら以外に、佐道ら、Hoglund ら及び Vikstrom らによっても報告されている。他方、Hillis らは、飽水状態の木材において、一定トルクを与えた際の温度上昇に伴う振り角の変化を、常温～100℃の温度範囲において測定し、2つの温度域で振れ角が急激に増加することを報告し、Goring の結果に基づいて、低温側の緩和をヘミセルロースの熱軟化に、高温側の緩和をリグニンの熱軟化に基づくものと推察した。同様の結果は、飽水木材の静的曲げヤング率と温度の関係を調べた飯田によっても示された。

以上の結果は、飽水状態の木材については、室温～100℃の温度範囲に限れば、(1) 1つの緩和を報告しているものと、2つの緩和を報告しているものがあること、(2) これらに関与する緩和が、Goring が報告した木材から単離した成分の熱軟化温度と関連づけて帰属されていることに、要約することができる。(1) に関しては、異なる結果の生じる原因が明らかになっていない。(2) に関しては、上で既に述べたように、木材から単離した成分分子の構造は、木材中にあるそれと同じであるとは限らないので、直接的な帰属とは考えられない。

木材の熱軟化挙動は、実用的な面から重要な意味を持っているが、それについての基礎的な立場からの研究が、系統的に行われているとは思われない。

本研究では、これら2つの問題を明らかにするため、先ず、木材の熱軟化現象

を正確に測定することに主眼を置き、木材の伐採から測定に至る試料の履歴を明確にした上で、試料調整の各段階における測定結果の厳密な比較を行った。次いで、樹種による熱軟化挙動の比較、測定方向による熱軟化の異方性の有無を検討した後、木材の熱軟化に及ぼす細胞壁成分の影響を調べ、飽水状態の木材の熱軟化特性における乾燥及び熱履歴の影響、異方性、構成成分の寄与について明らかにした。

Salmen³⁷⁾は、飽水状態の木材について、低周波数の振り強制振動測定を行い、室温～120℃の温度範囲に、1つの損失正接 ($\tan\delta$) のピークを観測し、この緩和が、リグニンの熱軟化に基づくものと考えた。山田ら¹⁵⁻¹⁷⁾、浦上ら²²⁾、Beckerら^{25,26)}、佐道ら^{28,29)}、Hoglundら³¹⁾、及びVikstromら³⁶⁾は、それぞれ異なる測定方法によって、飽水状態の木材の粘弾性と温度の関係を求め、Salmenと同様の結果を得た。一方、Hillisら^{34,35)}は、一定のトルクを与えた振り測定で、捩れ角が、室温～100℃の温度範囲で、2段階に変化することを、飯田³⁸⁾は、静的曲げ測定で、ヤング率が、同じ温度範囲で、2段階に変化することを示し、いずれの著者も、低温側の変化が、ヘミセルロースの熱軟化に、高温側のそれが、リグニンの熱軟化に基づくものと推察した。このように、飽水状態の木材の粘弾性の温度依存性については、1つの緩和と2つの緩和の存在を示した報告が見られる。この相違点については、精密な測定を行うことと、試料の調整を厳密に行うことによって、検討する必要があるだろう。

そこで、まず、飽水状態の木材の粘弾性の測定方法について検討した結果、小試片を用い、正確な温度制御と液体中で高精度の測定が可能な引張りの非共振強制振動型粘弾性測定装置 (TMA/SS-120 型、セイコー電子工業 (株) 製) を使用するのが有効であることが明らかとなった⁴³⁾。次いで、試料調整法について検討した結果、乾燥履歴及び飽水状態での熱履歴が、飽水状態の木材の熱軟化挙動に大きく影響を与えることが明らかとなった。本章では、これらの結果について述べている。

1. 1. 1 試 料

京都府立大学大野演習林で採取した、胸高直径約 30cm のヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*) の辺材部を試料に用いた。試料は、隣接部位より調製した。動的粘弾性の測定に用いた試料の形状は、30mm (放射方向) × 4mm (繊維方向) × 1mm (接線方向) で、静的曲げヤング率測定に用いたそれは、80mm (放射、接線または繊維方向) × 10mm (放射または接線方向) × 4mm (接線または繊維方向) であった。

木材は、樹木によって生産される材料である。材は、飽水状態で形成され、樹木が伐倒された後、乾燥を経て使用される。生材状態の木材を乾燥後、再び飽水状態にした場合、構造が可逆的に復元するかどうかについては、明らかでない。例えば、吸着等温線については、非可逆的であることが示されていて⁵¹⁾、乾燥を経ることによって、飽水状態における構造が変化していると考えられる。そこで、試料の調整は、生材状態から厳密に行った。すなわち、生材に室温で減圧注水して一旦飽水状態にした後、室温で気乾状態まで乾燥した。次いで、50℃で送風乾燥し、続いて、50℃で減圧乾燥し、全乾状態とした。さらに、それに減圧注水して、飽水状態とした。測定は、生材を飽水状態にした試料及び乾燥後飽水状態にした試料について行った。特に明記しない場合は、飽水状態にした後、7 日目に測定を行った。また、乾燥条件を検討した場合と、水浸漬時間の影響を検討した場合には、試料調整の詳細については、『結果と考察』で明記した。

1. 1. 2 測 定

動的粘弾性の測定は、装置として、セイコー電子工業 (株) 製 TMA/SS-120 型を用い、引張強制振動方式により、昇温過程で行った。本装置は、試料に静的引張荷重を加えた状態で正弦的に動的引張荷重を加え、得られた応力-ひずみ曲線

より、動的弾性率を、また、応力－ひずみの位相差より、損失正接を求めるもので、液体中に試料を浸漬した状態で、昇温過程での連続測定が可能である。昇温速度は、5℃/min 以上の昇温条件では、試料内部の温度が溶液の温度変化に追従できないことが判明したため、3℃/min とした。負荷方向は、放射方向、測定温度範囲は、5～95℃、測定周波数は、0.05Hz であった。付加荷重は、90℃における応力－歪み曲線より算出した比例限度荷重の 1/3 以下に設定した。1 度目の昇温過程での測定後、加熱炉ごと液体窒素を用いて約 5℃まで 15 分程度で冷却し、昇温過程で 2 度目の測定を昇温過程で行った。また、必要に応じて、昇温過程で 3、4 度目の測定を行った。

静的曲げヤング率の測定は、装置として、インストロン（株）製万能試験機 1185 型を用い、中央集中荷重方式（スパン長 6cm、クロスヘッドスピード 5mm/min）により、20℃の水中で行った。測定は、以下の手順で行った。生材状態で測定した後、試料を常温で風乾、50℃で送風乾燥、50℃で減圧乾燥して全乾状態にした次いで、減圧して水を試料に注入し、その直後（約 20 分後）、3 日後、1 月後に測定した。その後、試料に 100℃の熱履歴を約 10 分間与えた後、20℃まで急冷し、その直後（約 20 分後）、3 日後、1 月後に測定した。得られた荷重－たわみ曲線の勾配より、静的曲げヤング率を求めた。乾燥の履歴を与えた後飽水状態にした試料については、20℃の水中に浸漬する時間を変化させて測定を行った。測定には、3～5 個の試料を用い、1 試料につき 3 度繰り返し測定を行った後、その平均値を算出した。測定結果は、3～5 個の試料の平均値で示した。

1. 2 結果と考察

1. 2. 1 動的粘弾性の温度依存性

生材状態から全乾状態まで乾燥し、再度飽水状態とした試料について、1 度目の昇温過程と 2 度目の昇温過程の測定における弾性率と温度の関係を、図 1-1 に示す。弾性率は、20℃での値を 100%とした時の相対値で示している。相対弾性率は、いずれの昇温過程の測定でも、20～90℃の間で約 70%低下した。しかし、相対弾性率の低下の様子は、1 度目と 2 度目の測定で、大きく異なった。すなわち、1 度目の測定では、50℃付近で、相対弾性率が急激に低下したが、2 度目の測定では、そのような現象は、認められなかった。

弾性率と温度の関係を詳細に検討するため、弾性率の対数の温度微分値 $d\ln E'(T)/dT$ を用いた。温度変化の微小量 $\Delta T=1^\circ\text{C}$ を考えると、近似的に次の関係が成立する。

$$d\ln E'(T)/dT = 1/E'(T) \cdot dE'(T)/dT \doteq [E'(T) - E'(T+1)] / E'(T)$$

ここで、 $E'(T)$ 及び $E'(T+1)$ は、温度 T 及び $T+1(^{\circ}\text{C})$ での弾性率を示す $d\ln E'(T)/dT$ を相対弾性率変化と名付けた。実験結果において上式が成立していることを確かめた上で、 $d\ln E'(T)/dT$ を右辺より計算した。

乾燥を経た飽水状態の試料の相対弾性率変化と温度の関係を、図 1-2 に示す。1 度目の昇温過程の測定では、相対弾性率変化には、図 1-1 における相対弾性率の急激な低下に対応して、同じ温度域に 2 つのピークが認められた。これに対して、2 度目の測定では、1 度目の測定における高温側のピーク位置と同じ温度に、1 つのピークが見られたのみで、低温側のピークは消失した。高温側のピークに関する緩和は、単離した木材成分の膨潤状態での軟化温度に関する Goring^{1,2)} 及び高村⁹⁾ による結果や、Salmen³⁷⁾ の結果から、リグニンのミクロブラウン運動に基づく軟化に関係するものと推察される。この時点で、この緩和については、帰属の根拠を示すことなく論を進めるが、その帰属については、第 3 章で論じている。

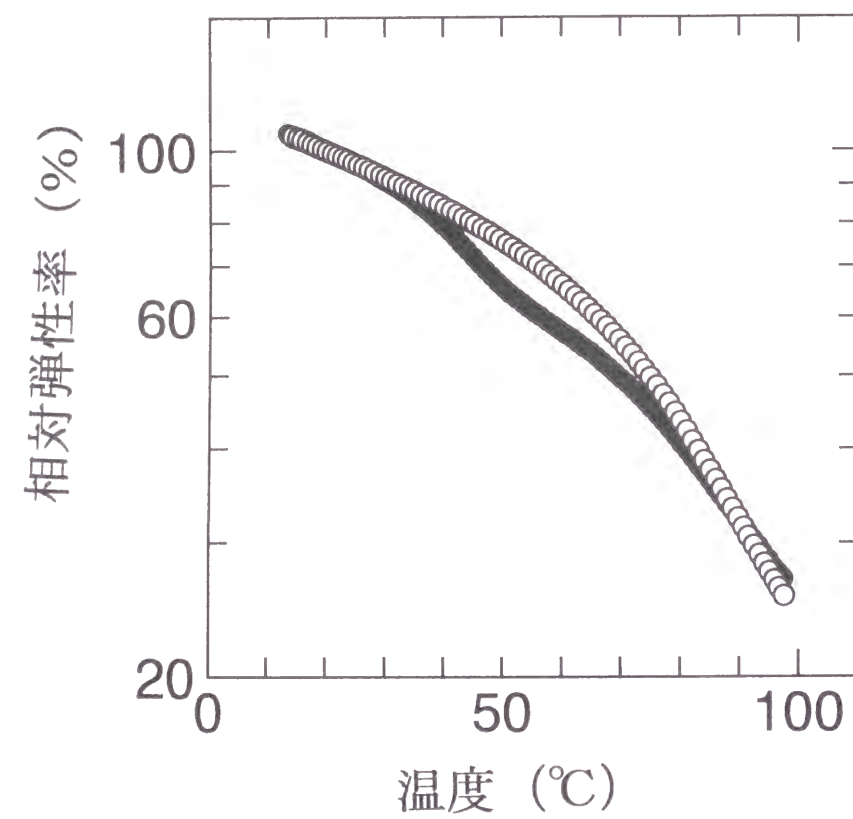


図 1-1 乾燥を経た飽水材の相对弹性率と温度の関係
(● : 1 度目の昇温過程 ; ○ : 2 度目の昇温過程)

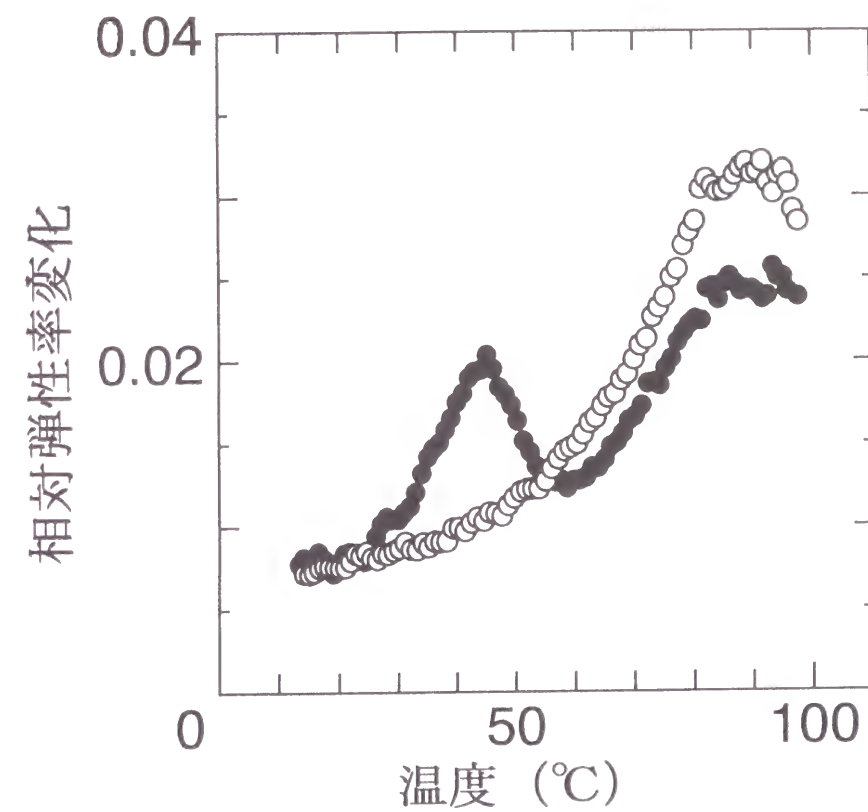


図 1-2 乾燥を経た飽水材の相对弹性率変化と温度の関係
(● : 1 度目の昇温過程 ; ○ : 2 度目の昇温過程)

2 度目の昇温過程での測定後、この測定を再度繰り返したところ、2 度目と同じ結果が高い再現性で得られた。そこで、乾燥履歴を持たない生材試料について測定を行った。その結果を、図 1-3 に示す。生材試料の 1 度目と 2 度目の測定における結果は類似した。さらに、生材試料の結果は、乾燥を経た飽水状態の試料の 2 度目の測定以降でのそれと類似した。従って、40～50℃の相対弾性率変化のピークは、試料が乾燥を経ることによって現れた。2 度目の測定後、試料を全乾状態とし、これに水を減圧注入して飽水状態としたものの相対弾性率及び相対弾性率変化と温度の関係を、図 1-4 に示す。図 1-2 に示した結果と同様に、試料が乾燥を経ることで、1 度目の測定では、2 つの相対弾性率変化のピークが現れた。冷却後、再度測定すると、低温側のピークは消失し、リグニンのミクロブラウン運動に基づくと考えられる高温側でのピークのみが観測された。この試料を、全乾状態にした後、再度飽水状態にすると、1 度目の昇温過程では、2 つのピークが現れ、図 1-4 とほぼ同じ結果が得られた。これらの結果から、低温側のピークは、試料が乾燥を経ると必ず現れることが明らかとなった。

乾燥を経た飽水状態の試料が、1 度目の昇温過程の測定において、このような熱軟化挙動を示すことは、飯田による静的曲げ試験の報告³⁸⁾でも示されている。飯田は、40～50℃ のヤング率の低下をヘミセルロースの軟化に、80℃付近のそれをリグニンの軟化に、それぞれ起因するものと推察した。また、有馬⁵²⁾は、乾燥履歴は受けているが、熱水処理を受けていない飽水状態の試料のクリープ変形量が、熱水処理を受けた試料のそれより大きく、その差は、60℃付近で大きく生じると報告し、その原因が、乾燥時に生じた水素結合が 60℃付近で切断され、入り得なかった領域まで水が入ることによるものと推察した。

図 1-1～図 1-4 の結果は、次のように要約される。50℃付近の動的弾性率の急激な低下は、乾燥を経た飽水状態の試料の 1 度目の昇温過程の測定でのみ認められ、生材状態の試料や 2 度目の測定における測定では、認められない。しかし、測定

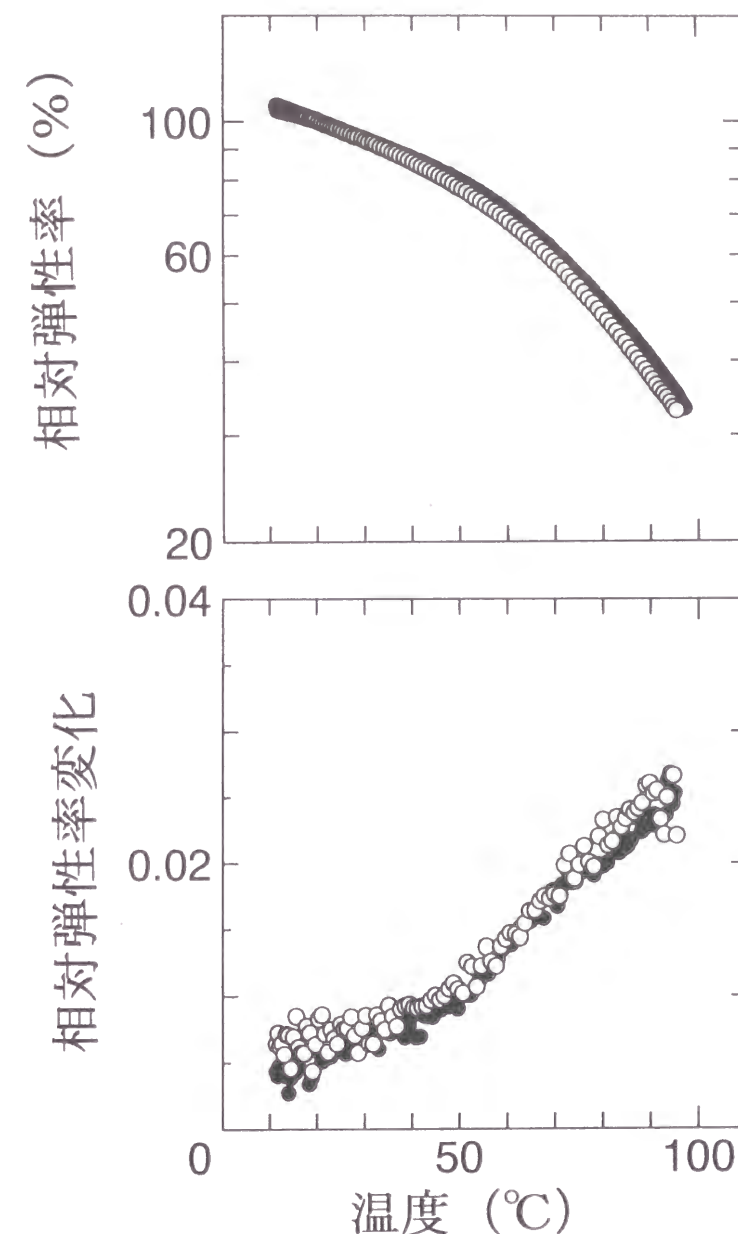


図 1-3 生材の相対弾性率及び相対弾性率変化と温度の関係
(●：1 度目の昇温過程；○：2 度目の昇温過程)

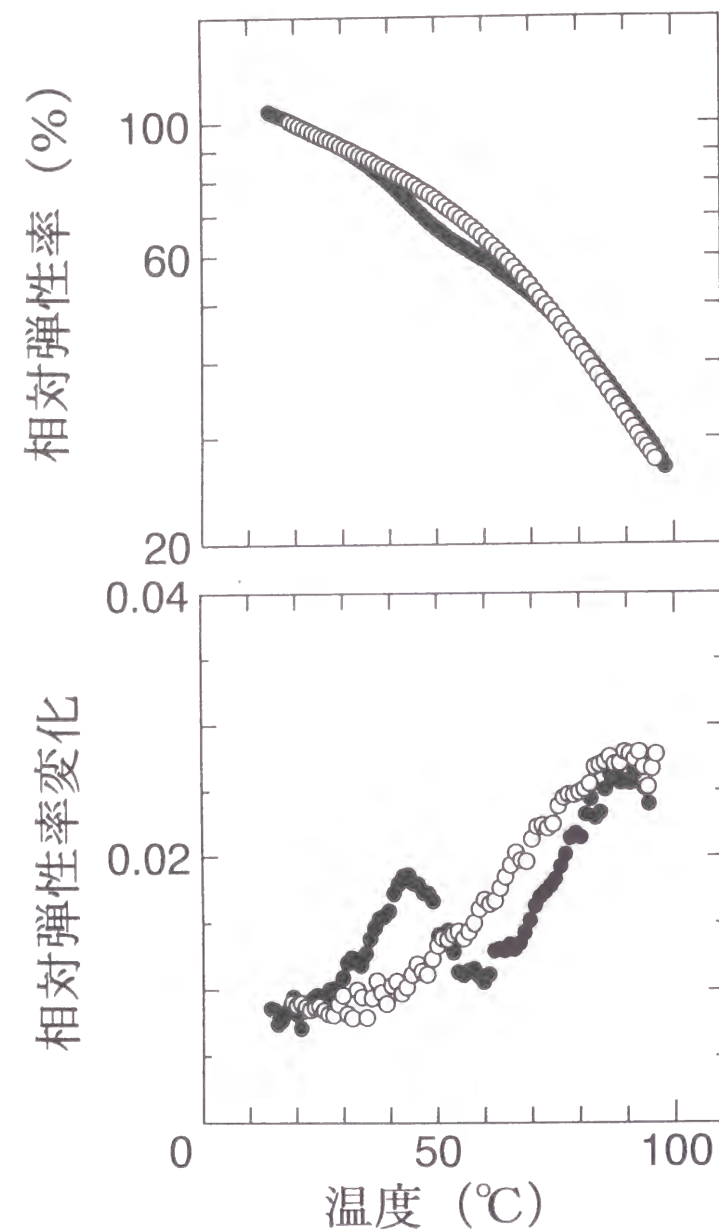


図 1-4 生材試料を測定後、乾燥を経た飽水材の相対弾性率及び相対弾性率変化と温度の関係

(●：1 度目の昇温過程；○：2 度目の昇温過程，図 1-3 と同じ試料)

後、試料を乾燥させ飽水状態にすると、40～50℃の動的弾性率の急激な低下は、再び生じる。この結果は、40～50℃の動的弾性率の急激な低下が、ヘミセルロースの軟化によるものではないことを示している。また、本実験では、試料に水を減圧注入後、それを 20℃の水中に 1 週間放置し、試料の膨潤が完了した時点で測定を行っているため、有馬が述べているように、40～50℃付近の動的弾性率の急激な低下が、残存している水素結合の切断によるものとは考え難い

乾燥を経ていない生材試料の 1 度目と 2 度目の測定における動的粘弾性と温度の関係を図 1-5 に、乾燥履歴を与えた後、7 日間 20℃の水中に浸漬した飽水状態の試料のそれを図 1-6 に、それぞれ示す。相対弾性率及び相対損失弾性率は、これまでとは異なり、1 度目の測定の 20℃における値を 100%として示す。乾燥を経た試料の 1 度目の昇温過程では、相対弾性率が、50℃付近と 80℃付近で急激に低下した。これらは、相対弾性率変化の 2 つのピークに対応した。これに対して、2 度目の昇温過程での測定結果及び図 1-5 に示す生材試料の 1 度目と 2 度目の測定結果では、この様な傾向は、認められなかった。乾燥を経た試料と生材状態の試料の 20℃付近での相対弾性率の値を比べると、生材状態の試料では、2 度目の測定での値の方が、1 度目の測定における値よりも明らかに小さかった。しかし、乾燥を経た飽水状態の試料では、1 度目の測定の値の方がわずかではあるが小さく、生材状態の試料の結果とは異なった。なお、乾燥を経た飽水状態の試料の 1 度目と 2 度目の測定における 20℃付近の相対弾性率の値については、1 度目の測定の値の方が大きいもの、1 度目と 2 度目の測定の値がほぼ等しいもの、2 度目の測定の値の方が大きいものなどがあり、一定の傾向は、認められなかった。相対損失弾性率については、1 度目の測定においては、乾燥を経た飽水状態の試料では 60℃付近に、生材状態の試料では 75℃付近に、明確なピークが認められた。しかし、2 度目の測定においては、乾燥を受けた試料では、10～60℃でほぼ一定値を示し、60℃以上で急激に減少し、生材状態の試料では、温度の上昇と共に、10

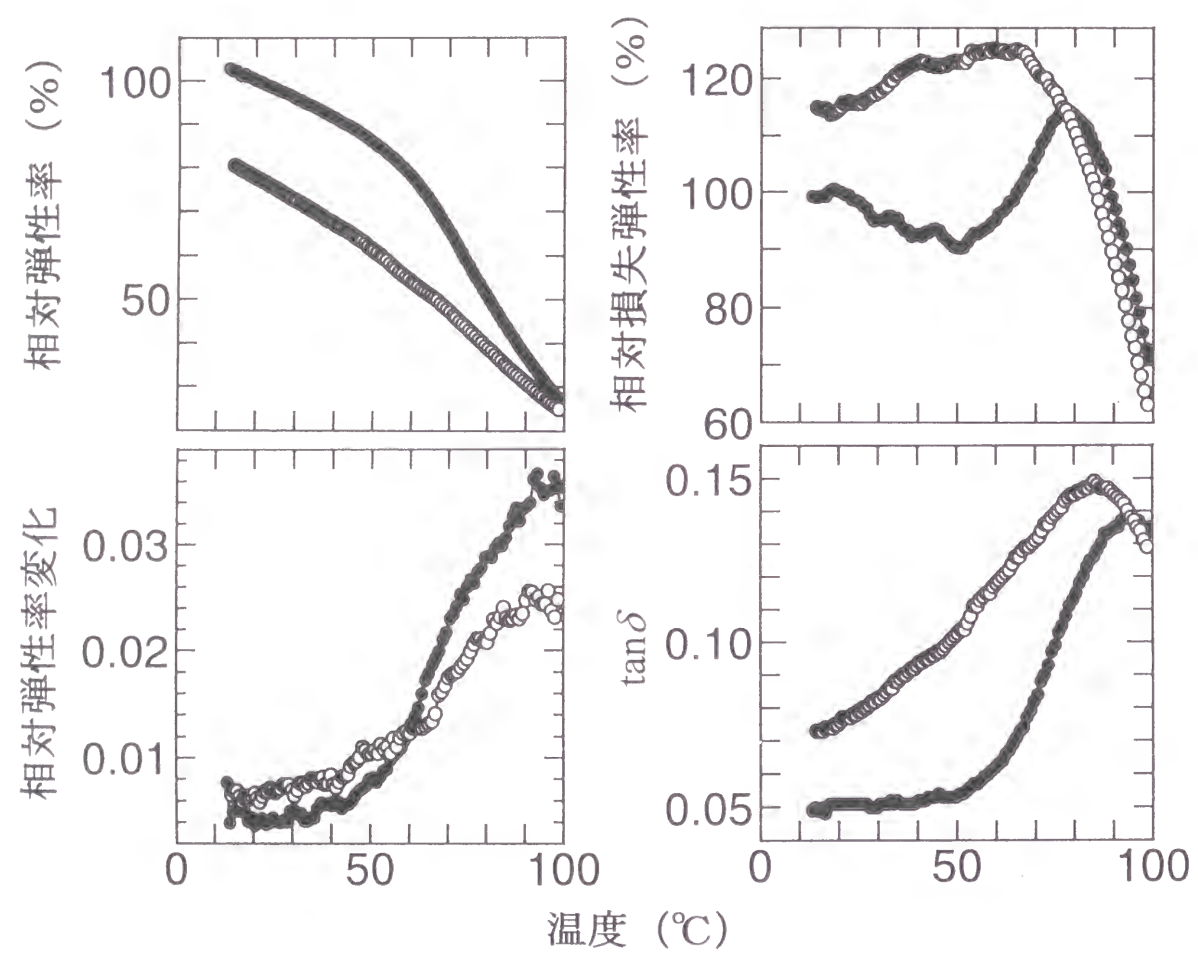


図 1-5 生材の動的粘弾性と温度の関係
(● : 1 度目の昇温過程 ; ○ : 2 度目の昇温過程)

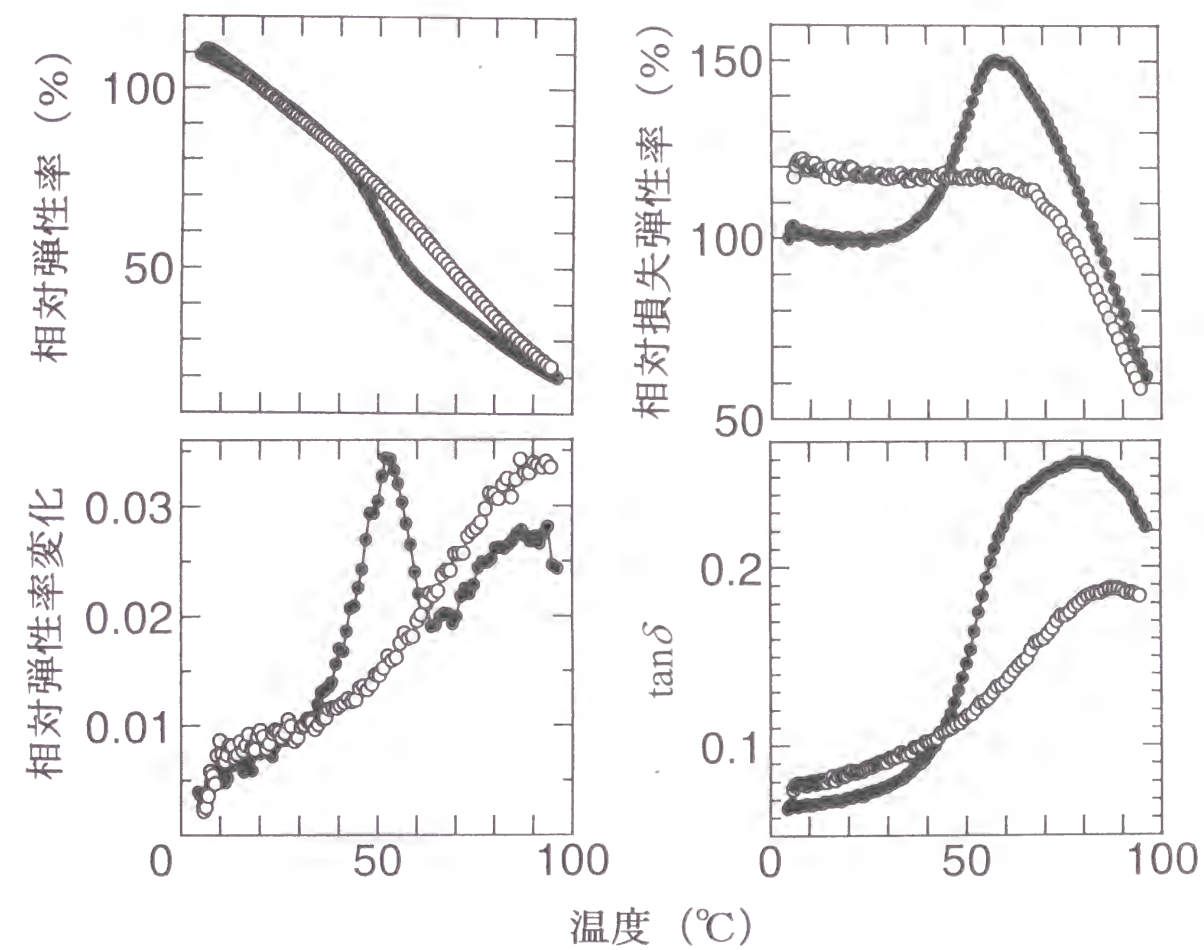


図 1-6 乾燥を経た飽水材の動的粘弾性と温度の関係
(● : 1 度目の昇温過程 ; ○ : 2 度目の昇温過程)

～60℃でわずかに上昇した後、急激に減少し、2 度目の測定結果は、いずれも非常に類似した。1 度目と 2 度目の測定の結果を比較すると、常温付近では、2 度目の測定の値の方が 1 度目の測定の値より大きく、試料が熱履歴を受けることによって、木材内部で何らかの構造変化が生じたことが推察された $\tan\delta$ については、乾燥を経た飽水状態の試料では、1 度目と 2 度目の測定結果が、大きく異なり、低温域では、2 度目の測定の値の方が、高温域では、1 度目の測定の値の方が大きかった

全乾状態まで乾燥させたヒノキ試料について、水を減圧注入後、20℃の水中に浸漬し、放置時間を変化させて動的粘弾性を測定した結果を、図 1-7 に示す 図中に示す時間及び日数は、試料を 50℃で減圧乾燥して全乾状態にした後、それに水を減圧注入してからの経過期間を示す 試料の全乾状態からの膨潤率は、3 日目までわずかに増加したが、その後、ほぼ一定値を示した。測定後試料を急冷し、再度測定を行ったが、浸漬時間による差異は、認められず、図 1-6 に示した 2 度目の測定とほぼ等しい結果が得られた なお、相対弾性率は、浸漬直後の 20℃での値を 100%として示している。相対弾性率変化には、2 つのピークが認められた。また、浸漬時間の増大と共に、低温側のピーク位置は、ピークの値を増しながら高温側に移動した。しかし、リグニンのミクロブラウン運動に基づくと考えられる 80～90℃のピーク位置は、浸漬時間によらず同じであった さらに、興味深いことに、浸漬時間の増大に伴って、試料の膨潤率は、わずかに増加しているにもかかわらず、常温付近における相対弾性率の値が増加した。浸漬時間に伴って、試料は、膨潤するため、常温付近の相対弾性率の値は、低下するものと予測されたが、相反する結果が得られた。しかし、60℃以上では、浸漬時間によらず、値は、ほぼ等しくなった。相対損失弾性率については、浸漬時間と共に、ピークの低温側が削れて行き、ピーク位置が高温側へと移動した。常温付近における値は、相対弾性率の結果と同様、浸漬時間と共に減少し、60℃以上では、浸漬時間によ

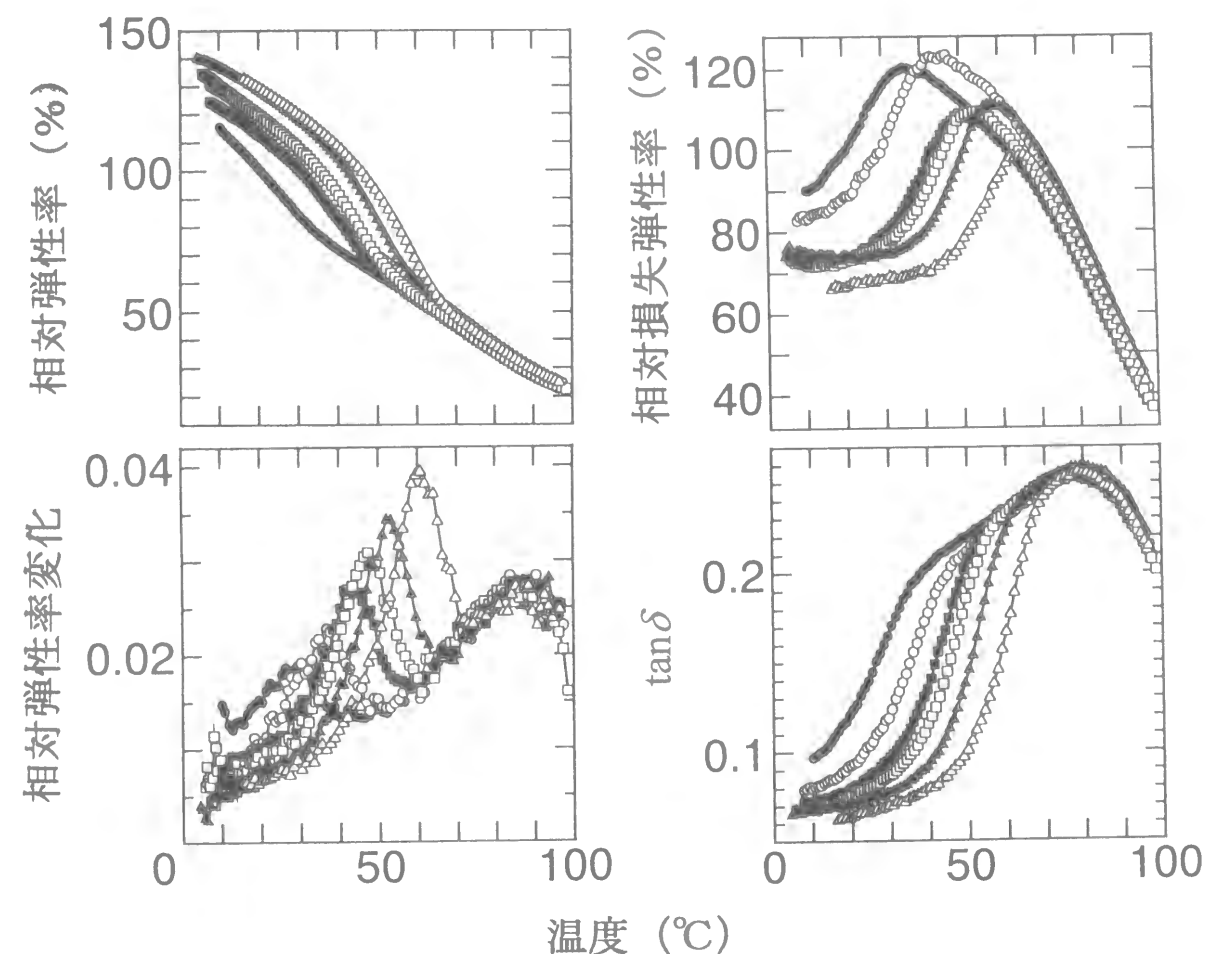


図 1-7 乾燥を経た飽水材の水浸漬時間に伴う動的粘弾性変化

(●：浸漬直後；○：2 時間後；■：1 日後；□：3 日後；▲：7 日後；△：60 日後)

らず、ほぼ等しい値を示した $\tan\delta$ については、相対損失弾性率の結果と同様の傾向が認められた。

乾燥を経た飽水状態の試料では、熱水処理を受けていない試料のクリープ変形量が、熱水処理を受けた試料のそれより大きく、その差は、60℃付近で大きく生じるという有馬の測定結果⁵²⁾について触れた。有馬は、その原因を、乾燥時に形成された水素結合の内、飽水状態にしても切断されずに残存したものが、温度が60℃に上昇すると、入り得なかった領域まで水が入ることによって、切断されるためと考えた。しかし、水中での浸漬時間に伴って、常温付近の相対弾性率の値が増加し、相対損失弾性率及び $\tan\delta$ の値が減少することから、乾燥履歴に係する50℃付近の動的粘弾性の変化は、水素結合の切断によって生じるものとは考え難い。すなわち、試料に水を減圧注入した後でも、乾燥時に形成された水素結合が切断されずに残存していたとすれば、水中での浸漬時間に伴って、それらは徐々に切断されて行き、それに伴って、常温付近の相対弾性率は、減少し、相対損失弾性率及び $\tan\delta$ の値は、増加すると考えられるためである。

試料が乾燥を経ることによって、動的粘弾性がこのように大きく変化する機構は、次のように考えられる。試料が乾燥を経ることによって、細胞壁の非晶領域を構成する分子の配列は、不規則になるであろう。この不規則な配列によって生じたひずみは、試料を再度飽水状態にしても一部残存するものと思われる。残存する分子のひずみは、水中に浸漬する時間が長くなるにつれて、あるいは温度が上昇するにつれて、順次緩和していくものと考えられる。その結果、常温付近での相対弾性率の値は、浸漬時間と共に増大し、相対損失弾性率及び $\tan\delta$ の値は、減少したと考えられる。

ヒノキ生材試料に100℃の熱履歴を与えた後、急冷あるいは徐冷した試料を1週間水中浸漬した後の相対弾性率変化と温度の関係を、図1-8に示す。50℃付近にピークが存在しなかった生材試料でも、熱履歴を経ることによって、ピークが

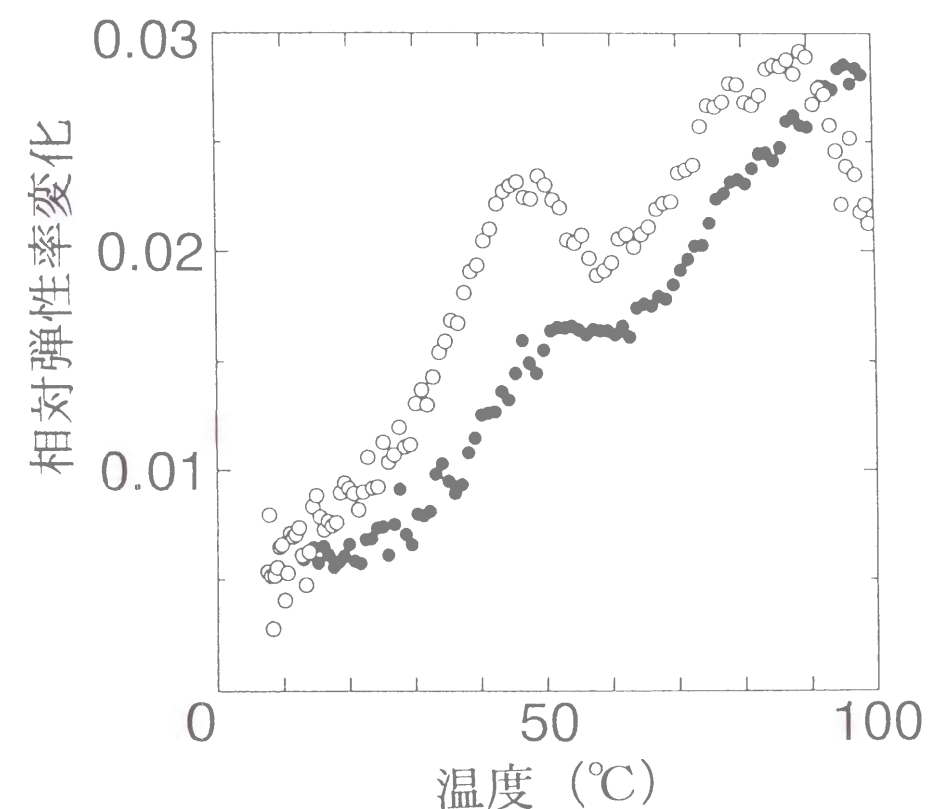


図1-8 熱履歴（100℃）後の冷却速度が飽水材の相対弾性率変化に及ぼす影響

（●：徐冷；○：急冷）

出現した。そのピーク値は、急冷した場合の方が徐冷した場合より大きかった。ヒノキ生材試料について、乾燥履歴を与えた後、飽水状態で7日間水中に浸漬し、さらに、60℃の熱履歴を与えた後急冷し、数日間水中浸漬した後、相対弾性率変化を測定した結果を、図 1-9 に示す。図 1-9 と 1-6 を比較すると、どちらも乾燥履歴後、7 日間水中浸漬した隣接部位より得た試料の結果であるが、結果は、大きく異なった。すなわち、60℃の熱履歴を与えると、試料に 60℃までに存在していた乾燥履歴に基づくピークの部分が削れて消失するが、60℃から急冷されることによって、40℃付近に新たにピークが現れた。その結果、リグニンのミクロブラウン運動によると考えられたものと、残存した一部の乾燥履歴の際に生じたひずみによるものと、新たに急冷によって現れたものの3つのピークが認められた。

熱履歴を経た飽水状態の試料の動的粘弾性が、これまで記してきたような結果を示すことについては、以下のように考えられる。飽水状態において試料の温度が上昇すると、細胞壁の繊維飽和点（FSP）は、非晶領域を構成する分子のミクロブラウン運動が活発になるため、減少する。例えば、FSP は、20℃で約 30%であるのが、100℃では約 20%にまで減少すると推定されている⁵³⁾。従って、飽水状態において試料が高温の熱履歴を経ると、非晶領域を構成する分子のミクロブラウン運動は、活発になり、結合水の量は、減少すると考えられる。この状態で急冷されると、分子の運動は、急速に凍結される。急冷後即座に2度目の測定を開始すると、分子の緩和が不十分であるために、急冷後長時間放置したものとは異なった結果が得られるものと推察される。生材試料に飽水状態のまま 100℃の熱履歴を与えた場合、急冷した方が、徐冷した方より 50℃付近のピークの値が高くなった。これは、急冷の方がより不規則に分子が凍結されているためと考えられる。

ヒノキ生材試料を、全乾状態を経ることなく、種々の含水率まで乾燥した後、再度飽水状態にして、7 日間水中に浸漬した後、その相対弾性率変化を測定した。

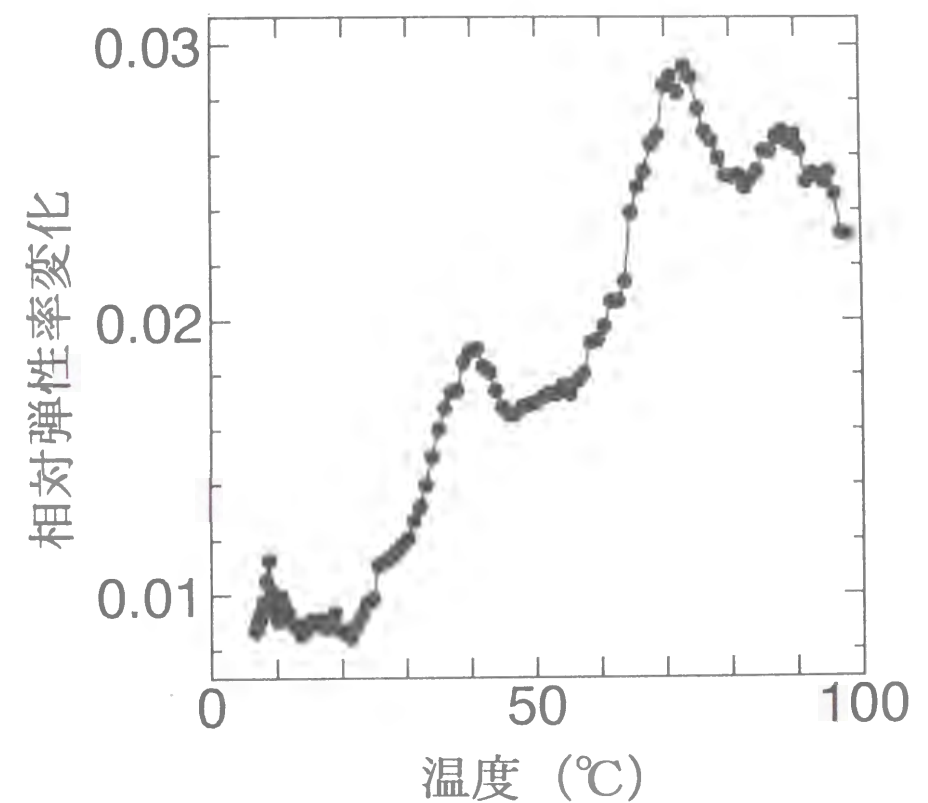


図 1-9 乾燥履歴及び熱履歴（60℃）が飽水材の相対弾性率変化に及ぼす影響
（生材→乾燥→飽水→7 日間水中浸漬→60℃熱処理→急冷→数日間水中浸漬）

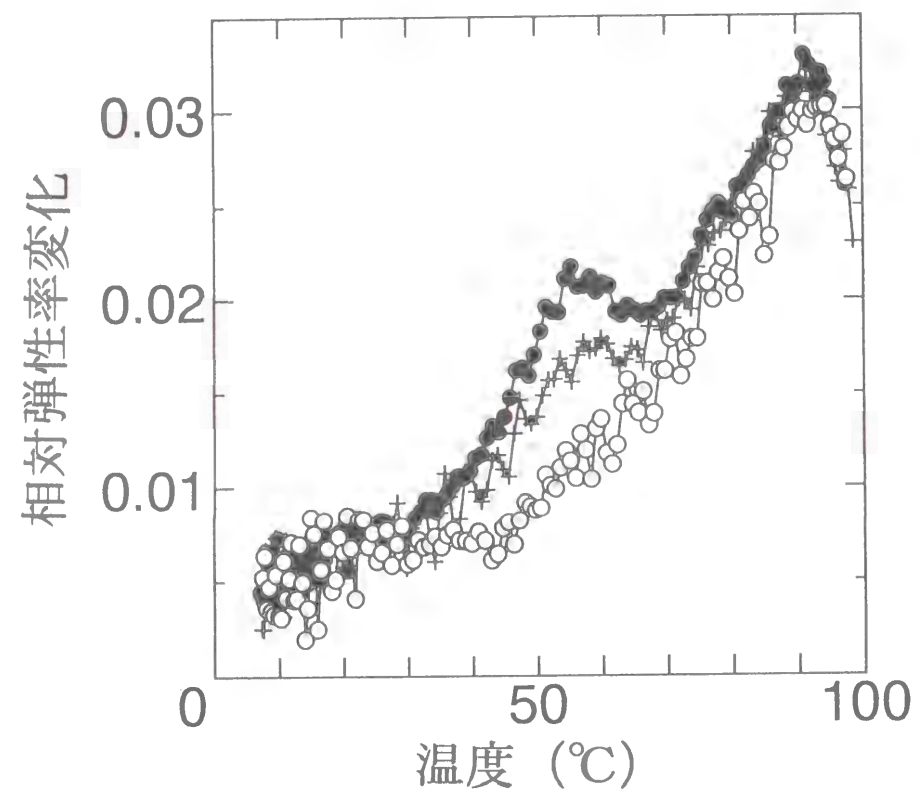


図 1-10 乾燥条件の変化が飽水材の相対弾性率変化に及ぼす影響
(20℃での乾燥時の平衡含水率：●：0.9%；+：10.2%；○：26.6%)

結果を、図 1-10 に示す。乾燥によって試料の到達した含水率が低下するにつれて、すなわち、乾燥時に試料中に残存する結合水の量が少なくなるにつれて、50℃付近の乾燥履歴に関する相対弾性率変化のピークは、大きくなった。このことは、乾燥条件が苛酷になるほど、木材構成成分に生じるひずみが多くなることを示唆している。以上、ヒノキ材についての結果のみを示したが、他の針葉樹材や広葉樹材でも、同様の結果が得られた。

1. 2. 2 静的曲げヤング率に及ぼす乾燥及び熱履歴の影響

試料が乾燥を経ることによって、あるいは熱履歴後急冷されることによって、飽水状態における動的粘弾性は、大きく変化することが明らかとなった。また、この変化が、細胞壁の非晶領域を構成している分子の不規則な配列によって生じたひずみに関係することを推察した。そこで、生材試料が乾燥や熱履歴を受けた場合に生じる分子配列の変化をより詳しく知るために、同一試料で経過を追跡できる静的曲げ測定によって、3 主軸方向におけるヤング率の変化を調べた。

ヒノキ飽水状態の試料の繊維方向、放射方向及び接線方向について、生材^{II}の値を 100%とした場合の曲げヤング率の相対値を、図 1-11 に比較して示している。図中のカッコ内の数字は、測定時における全乾状態からの膨潤率を示す。図より、いずれの方向においても、生材状態の相対曲げヤング率の値が最も高かった。生材状態に比べ、乾燥あるいは熱履歴を経ると、大きな値の低下が生じたが、その程度は、繊維方向と、放射または接線方向で大きく異なった。乾燥を経た後飽水状態にした直後の値を両者間で比較すると、繊維方向では約 90%であったのに対して、放射及び接線方向では約 70%であった。繊維方向では、生材状態以外では、ほとんど変化は認められず、ヤング率は、生材時の約 90%の値を示した。一方、放射及び接線方向では、乾燥を経て飽水状態にした直後の値は、生材時の約 70%を示し、その後、浸漬時間と共に、膨潤率はわずかに増加しているにもかかわらず、

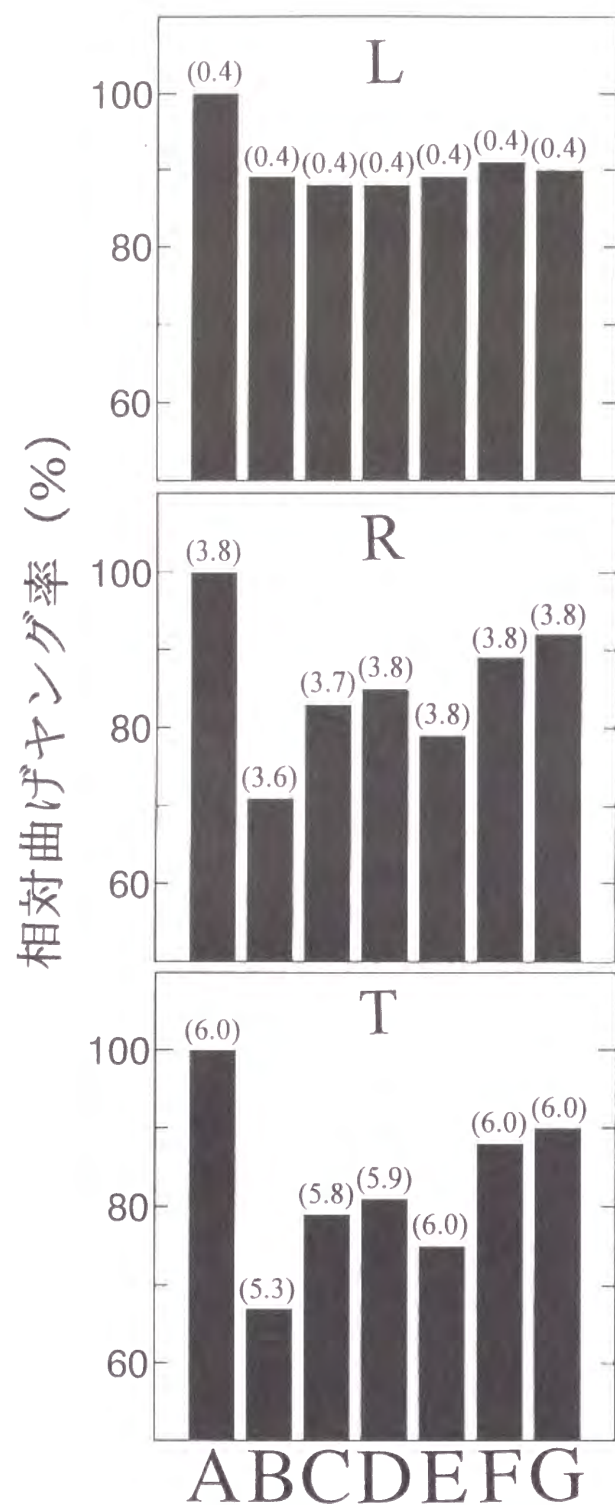


図 1-11 乾燥及び熱履歴が飽水材の 20℃での静的曲げヤング率に及ぼす影響

(L：繊維方向；R：放射方向；T：接線方向，A：生材時；B：全乾後水中浸漬直後；C：全乾後水中浸漬 3 日間；D：全乾後水中浸漬 1 月間；E：熱履歴後水中浸漬直後；F：熱履歴後水中浸漬 3 日間；G：熱履歴後水中浸漬 1 月間，カッコ内の数字は、測定時の膨潤率(%))

1 月間浸漬後には、約 80%まで増大した。1 月間浸漬した後、熱履歴を与えると、再度値は低下し、その後、浸漬時間と共に増大し、1 月後には生材時の約 90%に達した。これらの結果は、動的粘弾性の結果において、乾燥履歴を与えた飽水状態の試料の 1 度目と 2 度目の測定で、常温付近の値が 1 度目の測定の値の方が大きいもの、1 度目と 2 度目の測定の値がほぼ等しいもの、2 度目の測定の値の方が大きいものがあり、一定の傾向が認められなかったことに関係があるようである。すなわち、常温付近でのヤング率の値は、乾燥履歴後の浸漬時間と熱履歴後の測定までに要した時間の関係によって変化した。乾燥後飽水状態にしてからの浸漬時間が短く、2 度目の測定までの時間が長ければ、2 度目の値は大きくなり、また、乾燥後飽水状態にしてからの浸漬時間が長く、2 度目の測定までの時間が短ければ、1 度目の値が大きくなる。さらに、乾燥の条件にも関係することが考えられる。過酷な乾燥条件と、穏やかな乾燥条件とでは、非晶領域の構成分子に生じるひずみの程度は異なるものと思われる。そこで、生材時、苛酷な乾燥（105℃送風乾燥）と穏やかな乾燥（20℃で高相対湿度に放置後、20℃送風乾燥、減圧乾燥後、50℃減圧乾燥）によって全乾状態にし、20℃の水中で 1 週間浸漬した後、熱履歴を与えて 20℃まで急冷した後の 3 つの場合について、ヤング率を比較した。図 1-12 に、放射方向についての結果を示す。ヤング率の値は、生材時を 100%とした相対値で示す。穏やかな乾燥の場合、生材時に比べ、約 20%しか値が低下しなかったのに対し、苛酷な場合には、約 40%低下した。このことは、乾燥条件が苛酷になるほど生じるひずみの程度が大きく、それは、飽水状態にしても回復しないで残存することを暗示している。また、乾燥条件が苛酷な場合、乾燥履歴後水中浸漬した場合よりも熱履歴を経た直後の方が、乾燥条件が穏やかな場合、熱履歴を経た直後よりも乾燥履歴後水中浸漬した場合の方が、ヤング率が大きくなった。以上の結果は、乾燥あるいは熱履歴後急冷することによって生じる分子のひずみの程度によって、常温付近のヤング率の値の大小が決定されることを示して

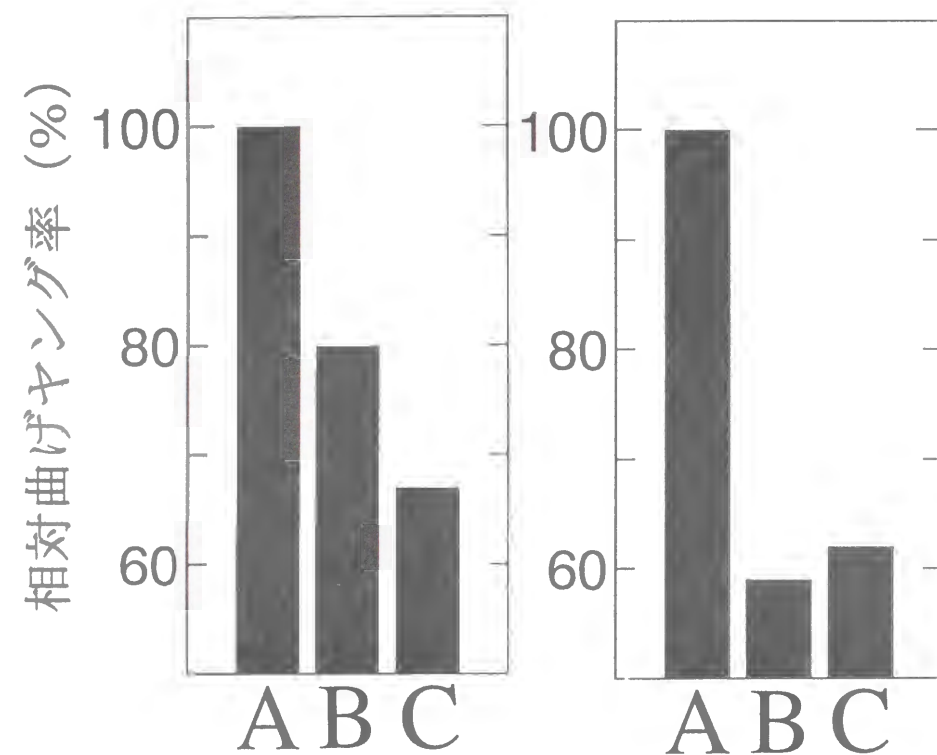


図 1-12 乾燥条件が飽水材の 20℃での静的曲げヤング率に及ぼす影響
(放射方向, A : 生材時 ; B : 全乾後水中浸漬 1 週間 ; C : 熱履歴後水中浸漬 3 日間, 左図 : 穏やかな乾燥 ; 右図 : 過酷な乾燥)

いる。

1. 3 要 約

飽水状態のヒノキ材の熱軟化に及ぼす乾燥及び熱履歴の影響について、動的粘弾性及び静的曲げヤング率の測定を行って検討した。結果は、以下のように要約される。

- (1) 昇温過程の動的粘弾性測定において、生材と乾燥履歴を持つ飽水材の間に顕著な差異が認められた。乾燥履歴を持つ飽水材の動的弾性率は、40～50℃と 80℃付近で変化した。これらの緩和は、それぞれ乾燥履歴とリグニンのミクロブラウン運動に基づくものと考えられた。しかし、生材には、リグニンに基づくと考えられる緩和のみしか認められなかった。
- (2) 水中に放置した時間が長くなると共に、乾燥履歴を持つ飽水材の室温における動的弾性率は増加し、乾燥履歴に基づく損失ピークは減少した。2 度目の測定では、生材と乾燥履歴を持つ飽水材の結果は、類似していた。また、生材の室温付近での動的弾性率は、著しく減少した。
- (3) 乾燥履歴を持つ飽水状態の試料に、60℃の熱履歴を与えた後、3 日間放置した後測定を行うと、熱履歴、乾燥履歴、リグニンのミクロブラウン運動のそれぞれに基づくと考えられる 3 つの相対弾性率変化のピークが認められた。熱履歴に基づく相対弾性率変化のピークは、生材に熱履歴を与えた後、数日間放置した試料でも認められた。その値は、徐冷した試料に比べ、急冷した試料の方が大きかった。乾燥履歴に基づく相対弾性率変化のピークの値は、乾燥条件が苛酷なほど、大きかった。
- (4) 20℃の静的曲げヤング率は、生材で最も大きかった。乾燥あるいは水中で

の加熱直後の飽水状態の試料の 20℃の値は、著しく減少したが、時間と共に増加した

- (5) これらの結果より、乾燥や水中での加熱後の急冷により、細胞壁の非晶領域を構成する分子の配列変化に基づくひずみが生じ、そのひずみの大部分を解放するには、水中での長時間浸漬が必要であることが明らかとなった

第2章 木材の熱軟化異方性⁵⁴⁻⁵⁷⁾

前章では、飽水状態の木材には、5～95℃の温度範囲に、2つの緩和の存在することを明らかにした。低温側のものは、試料が乾燥または熱履歴を受けると現われた。これらの履歴を受けると、緩和の現れる温度より低い温度での弾性率の値が、履歴を受けていない生材試料の値より低くなった。このことから、この緩和は、これらの履歴を受けると、木材細胞壁の非晶領域を構成している分子が不規則に屈曲した状態で凍結され、それが昇温過程で解放されるために生じると推察した。一方、高温側の緩和は、生材試料のみならず乾燥または熱履歴を受けた飽水状態の試料にも、同じ温度範囲に現れることから、木材細胞壁の非晶領域を構成する分子の運動、特に、リグニンのミクロブラウン運動に関係していると推察した。

乾燥または熱履歴によって現れる緩和と、リグニンの分子運動に基づくと考えられる緩和が、近い温度範囲に現れるため、後者の緩和について検討する場合には、乾燥または熱履歴に基づく緩和からの影響を考慮する必要がある。また、これまでに報告されている木材の熱軟化についての結果や考察については、乾燥や熱履歴の影響を考慮した上で、再検討する必要がある。

前章では、放射方向の飽水状態の木材の熱軟化挙動に限って論じてきた。本章では、測定方向を変化させて、粘弾性を測定した結果について検討する。また、水に近い膨潤能を持ち、水に比べてより広い温度範囲での測定が可能なエチレングルコールで膨潤した状態での熱軟化挙動についても検討する。

2. 1 実 験

2. 1. 1 試 料

第 1 章で用いたものと同じヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*) の心材部より、厚さ 1.2mm の柾目単板と木口単板を作製した。柾目単板より、長さが 30mm、断面が 1.2mm×2mm の寸法を持ち、長さ方向と繊維方向の成す角度が、0（繊維方向）～90（放射方向）まで 10 間隔で変化させたダンベル形試料を作製した。一方、木口単板からは、長さが 30mm、厚さ（繊維方向）が 1.2mm、幅が 4mm の寸法を持ち、長さ方向と放射方向が成す角度が、0（放射方向）～90（接線方向）まで 10 間隔で変化させた短冊形試料を作製した。

これらの試料を、20℃、65%RH の雰囲気中に 10 日間放置した後、50℃で 5 時間送風乾燥、続いて、50℃で 12 時間減圧乾燥して全乾状態とした。その後、全乾状態の試料に減圧注水し、20℃の水中に 7 日間浸漬後、粘弾性測定に供した。また、長さ方向が繊維方向と放射方向のダンベル形試料については、上記と同じ条件で全乾状態にした後、エチレングリコールを減圧注入し、20℃で 7 日間浸漬後、エチレングリコール中での動的粘弾性測定に供した。

2. 1. 2 測 定

動的粘弾性の測定は、前章と同様、装置として、セイコー電子工業（株）製 TMA/SS-120 型を用い、昇温過程で行った。測定温度範囲は、水の場合 5～95℃、エチレングリコールの場合 -5～140℃であった。測定周波数は、0.05Hz で、昇温速度は、3℃/min であった。この昇温速度以内では、昇温速度の影響は、全く認められなかった。1 度目の昇温過程での測定後、試料を装置に装着したまま、液体窒素を用いて 15 分程度で冷却後、必要に応じて 2～4 度目の測定を行った。

2. 2 結果と考察

2. 2. 1 熱軟化の異方性

木口面内で負荷方向と放射方向の成す角が 0、30、60、90 の試料と、柾目面内で負荷方向と繊維方向の成す角が 0、30、60、90 の試料について、1 度目と 2 度目の測定における動的弾性率と温度の関係を、図 2-1 に示す。縦軸は、20℃の動的弾性率を 100%とした相対値で示している。また、20→90℃の昇温過程での両面内における弾性率の低下率を、図 2-2 に示す。いずれの結果においても、1 度目の測定においてのみ、乾燥履歴に基づく動的弾性率の急激な低下が、50℃付近に認められた。繊維方向では、乾燥履歴に基づく相対弾性率変化のピークが、50℃付近に認められた。この緩和は、木取りに関係なく現れた。

前章では、2 度目の測定で、50℃付近の乾燥履歴に基づく緩和が消失すること、新たに熱履歴に基づく緩和が室温付近に現われることを示した。第 1 章の結果から推察すると、2 度目の測定では、リグニンのミクロブラウン運動に基づくと考えられる緩和に、熱履歴に基づく緩和が影響を及ぼしているが、その影響の度合は、乾燥履歴によるものからの影響に比べると、少ないと思われた。従って、以後、2 度目以降の測定結果を用いて、リグニンのミクロブラウン運動に関する緩和について検討した。

同一温度で動的弾性率を比べると、図示はしていないが、木口面内では、放射方向～40°では減少し、50°～接線方向では増大し、40～50°に極小値が現れた。動的弾性率の値は、放射方向で最も大きく、その値は、40°付近での最小値の 3 倍以上であった。この結果は、飽水状態のレッドメランチ材の曲げヤング率について奥山ら⁵⁹⁾が求めた結果と類似した。45°付近で動的弾性率が最小値を示すのは、せん断変形の寄与が最大となるためと考えられた。また、図 2-2 では、木口面内では、20→90℃の昇温過程で、動的弾性率の値は、大きく低下するが、その低下

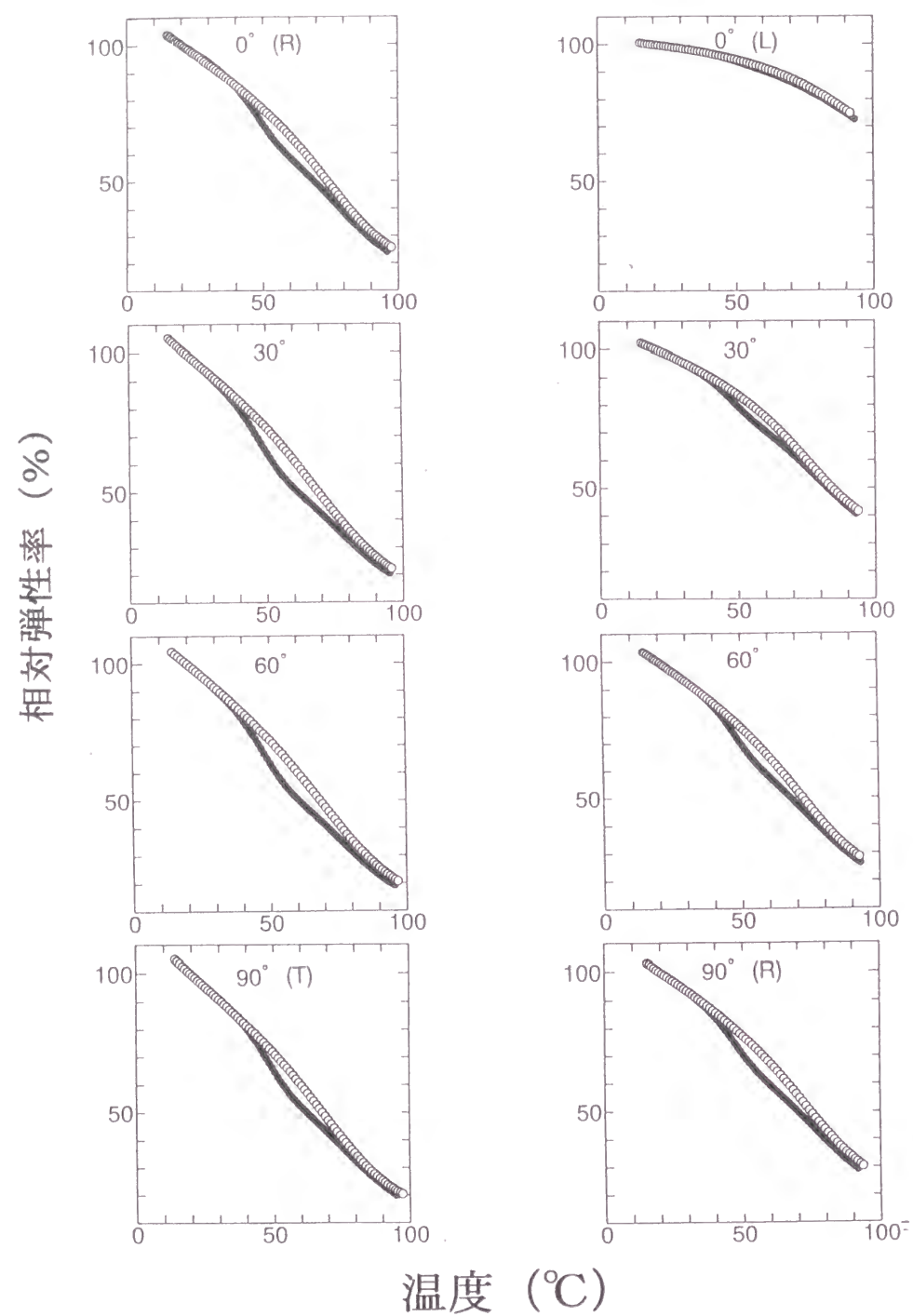


図 2-1 木口及び柾目面内における相対弾性率と温度の関係

(左図：木口面；右図：柾目面，●：1 度目の昇温過程；○：2 度目の昇温過程)

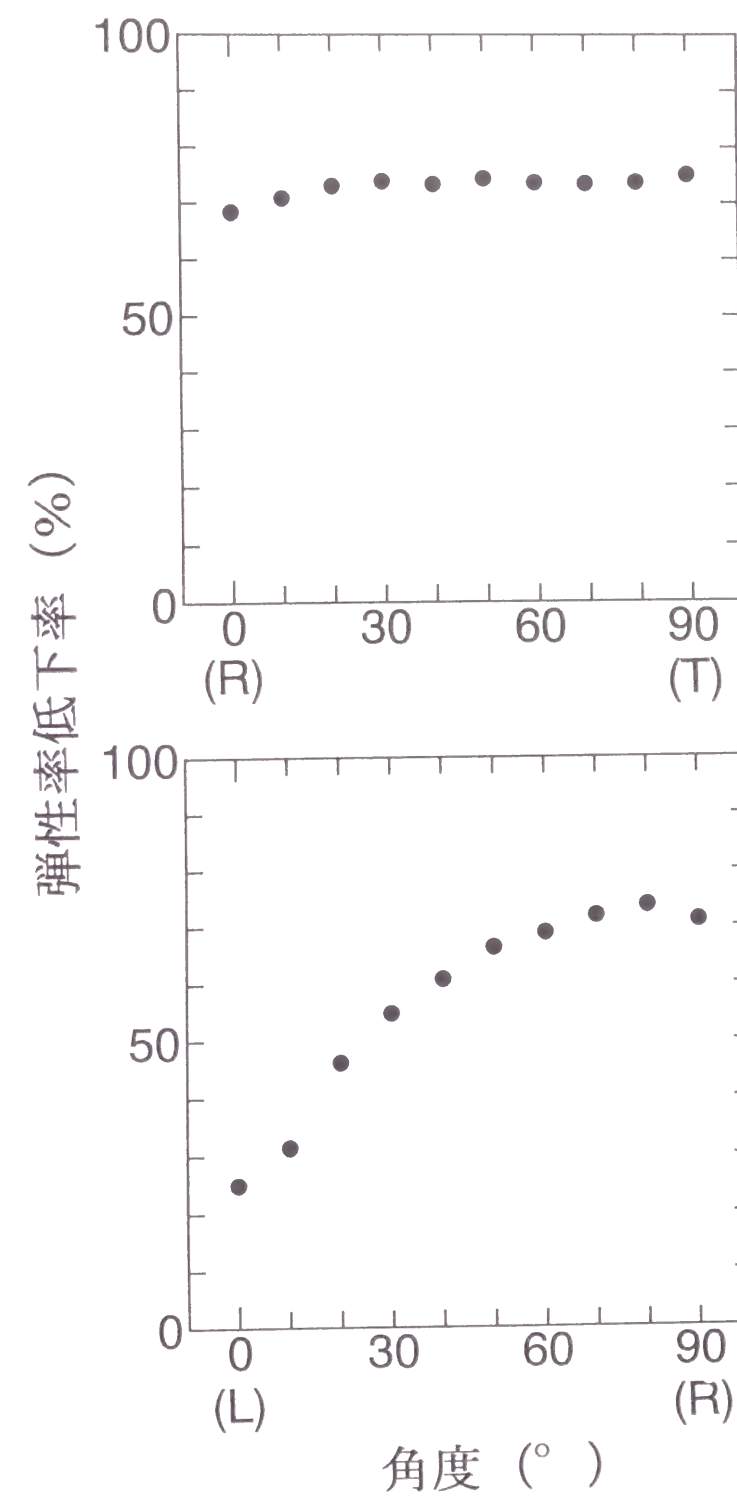


図 2-2 20→90℃の温度範囲での弾性率の低下率と木口及び柾目面内試料の角度の関係

(上図：木口面；下図：柾目面)

率は、約 70～75% の一定値を示し、リグニンの熱軟化に基づく動的弾性率の低下の程度には、差が認められなかった。このことは、本口面では、細胞壁の大半を占める二次壁中層において、ミクロフィブリルとマトリックスが負荷方向に対し直列に配列しているためと考えられた。

柎目面内では、本口面内と異なり、20～90℃の温度範囲で、繊維傾角が大きくなると共に、動的弾性率の低下の程度は、大きくなり、繊維方向で約 20%であったのが、繊維傾角が 60° 付近では、約 75% となった。これは、細胞壁の大半を占める二次壁中層におけるミクロフィブリルの傾きが、深く関与しているためと考えられた。ミクロフィブリルの長さ方向の弾性率は、100 GPa 程度である^(60,61)のに対し、マトリックスのそれは、気乾状態で 2～4 GPa であり^(60,62)、軟化状態では、少なくとも、その 1/10 以下に低下するものと推定される。従って、繊維方向に負荷が作用する場合には、ミクロフィブリルとマトリックスが並列に近い状態で配列しているため、弾性率の値には、ミクロフィブリルの弾性率の値が強く寄与するのに対し、繊維傾角が大きくなると、両者が直列に近い状態の配列になるため、弾性率の値には、マトリックスの弾性率の値が強く寄与する。

Salmen⁽³⁷⁾、Becker ら^(25,26)、佐道ら^(28,29)、及び Hoglund ら⁽³¹⁾は、飽水状態の本材の熱軟化挙動を、対数減衰率あるいは $\tan\delta$ を用いて検討した。特に、Salmen は、スワローズ材を用いて、温度上昇に伴う繊維方向と放射方向の動的粘弾性の差異を検討した。Salmen の結果と比較するために、柎目及び本口面内における $\tan\delta$ と温度の関係について調べたが、その結果を、図 2-3 に示す。いずれの面内でも、1 度目と 2 度目の測定結果が大きく異なった。これは、上で述べたように、1 度目の測定では乾燥履歴による緩和が、また、2 度目の測定では熱履歴による緩和が、リグニンのミクロブラウン運動に基づくと考えられる緩和に重なって現れるためと考えられた。

乾燥履歴の影響が消失した 2 度目の測定において、本口面内では、 $\tan\delta$ —温度

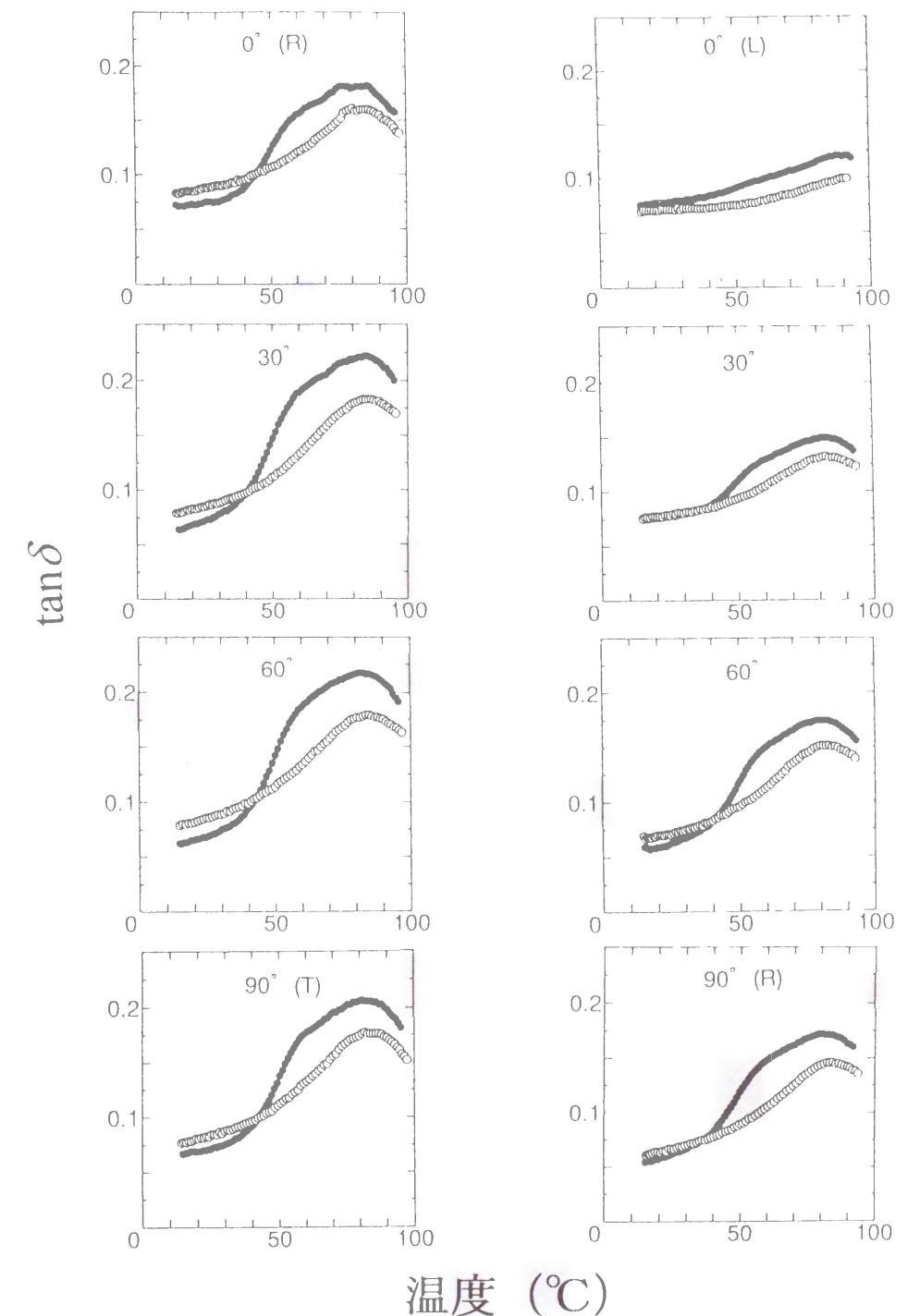


図 2-3 本口及び柎目面内における $\tan\delta$ と温度の関係

(左図：本口面；右図：柎目面，●：1 度目の昇温過程；○：2 度目の昇温過程)

曲線の形や値は類似し、温度上昇と共に $\tan\delta$ は増大し、80℃付近でピークが現れ、ピークの位置に関して、異方性は、認められなかった。柾目面内では、繊維傾角が大きくなるほど、 $\tan\delta$ の値は、大きくなった。 $\tan\delta$ のピークは、繊維傾角が 30 以上では、80℃付近に現れたが、繊維方向では、測定温度範囲内に認められず、ピークの位置に異方性が認められた。なお、結果は示していないが、繊維傾角 10 度では、繊維方向と同様の結果が得られた。

Salmen³⁷⁾は、 $\tan\delta$ について、測定方向によって、値には差があるものの、ピーク位置には、変化が見られないという結果を示した。しかし、測定装置の精度の点や、図 2-4 に示すように、予備的に行ったウダイカンバ (*Betula maximowicziana*) 材についても同様の結果が得られたことから、本研究で得られた結果の信憑性は高い。ピーク位置は、繊維直交方向では、ウダイカンバ材の方が約 20℃低温側に現れ、ヒノキ材の繊維方向では認められなかったピークが、約 70℃に認められた。なお、ウダイカンバ材とヒノキ材の $\tan\delta$ のピーク温度が異なる原因については、第 3 章で論じている。

炭素繊維とエポキシ樹脂より構成される一軸配向型 CFRP (東レ (株) 製トレカブリフレグ P3051F : 炭素繊維含有率 60%) を用い、負荷方向が繊維の方向に対して 10 度傾いた場合と、繊維と直交する方向について、動的粘弾性を測定した。図 2-5 に示すように、 $\tan\delta$ にピークが現れる温度は、両試料ではほぼ一致した。従って、木材の柾目面内で認められた異方性は、ミクロフィブリルとマトリックスの直列及び並列といった配列様式の違いのみによって現れたものではないと思われる。

図 2-6 に示すように、木材は、細胞の集合体である⁶³⁾。細胞同士は、ほとんどリグニンより構成されている細胞間層で接合されている。一次壁を含めた複合細胞間層の 50~60%は、リグニンで構成され、その量は、壁の全リグニン量の 19~28%を占める⁶⁴⁾。林⁶⁵⁾や飯田³⁹⁾は、飽水状態の木材について、振り及び曲げ破

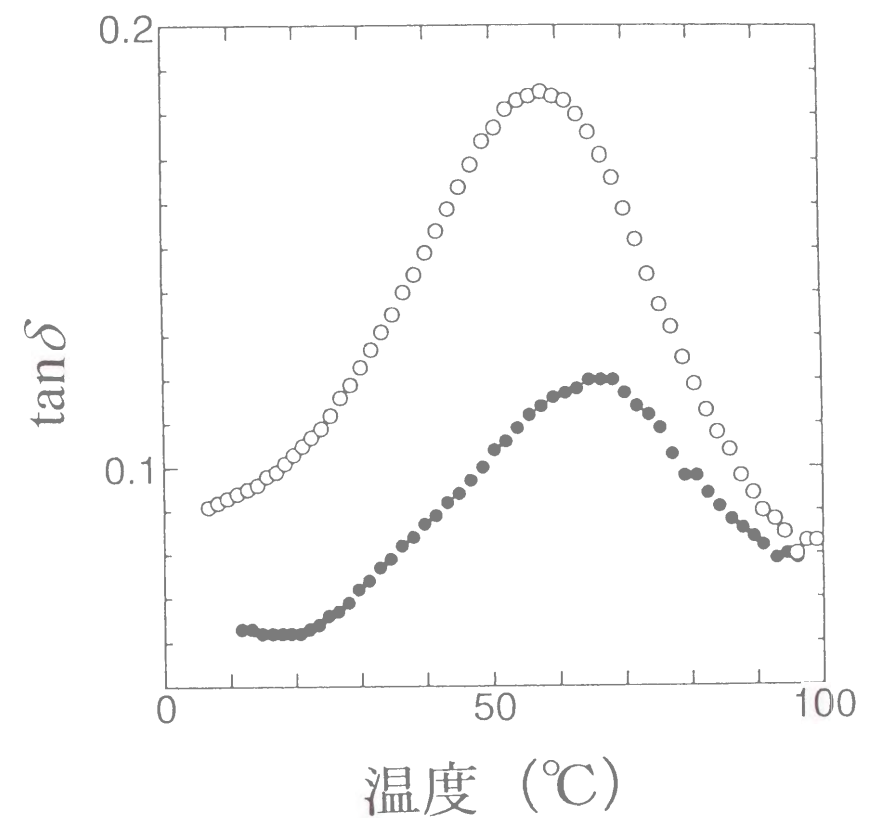


図 2-4 飽水ウダイカンバ材の接線及び繊維方向の $\tan\delta$ と温度の関係

(● : 繊維方向 ; ○ : 接線方向)

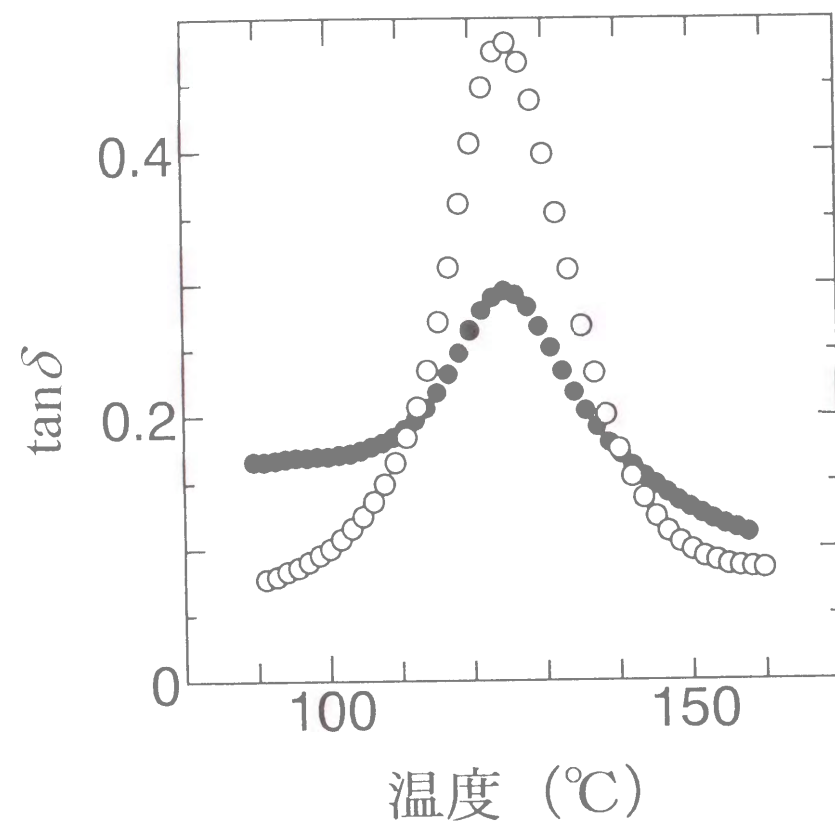


図 2-5 繊維一軸配向型 CFRP の $\tan\delta$ と温度の関係

(●：繊維直交方向；○：繊維傾角 10°)

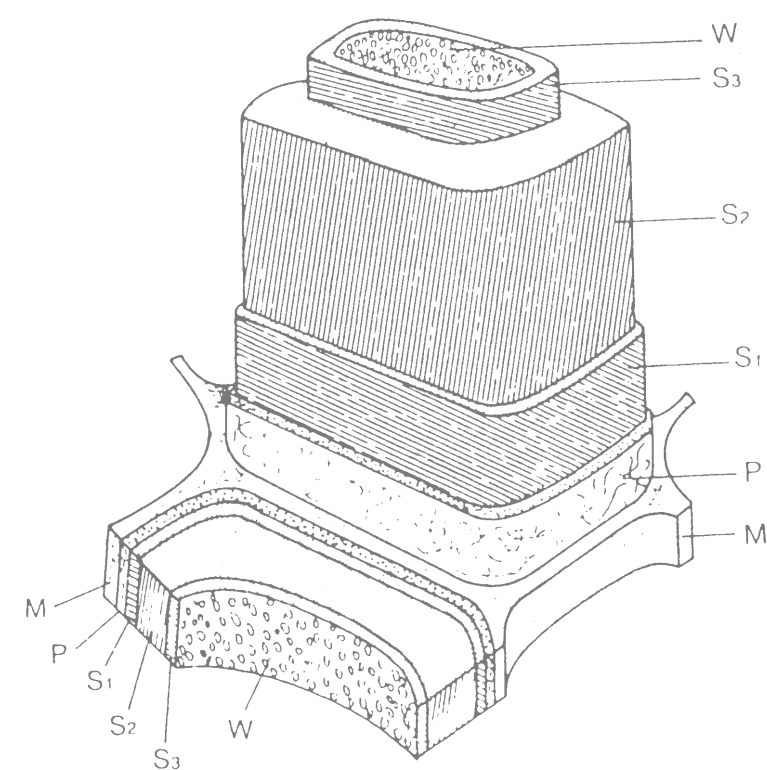


図 2-6 木材細胞壁の模式図⁶³

(W：いぼ状層；S₃：二次壁内層；S₂：二次壁中層；S₁：二次壁外層；P：一次壁；M：中間層)

壊試験を行い、常温では、細胞壁の切断破壊が支配的であるのに対して、80～100℃では、複合細胞間層の剥離による破壊が支配的であることを顕微鏡観察によって示した。彼らは、この原因を、複合細胞間層では、リグニンは、変形に際してマイクロフィブリルによって拘束を受けないため、温度が上昇してそれが軟化すると、複合細胞間層が最も破壊しやすくなるためと考察した。繊維方向あるいはそれに近い方向に負荷が加えられた場合、細胞壁の70～80%を占め、マイクロフィブリルが繊維方向に近い方向に配向している二次壁中層によって、負荷が支えられる。上で示したように、二次壁中層では、マイクロフィブリルとマトリックスは、負荷の方向に対して並列に近い配列をしており、また、マイクロフィブリルの弾性率が、リグニンのそれよりはるかに大きいので、試料の弾性率へのマトリックスの軟化の影響は、余り顕著に現れない。しかし、繊維に直交する方向に負荷が加えられた場合、二次壁中層におけるマイクロフィブリルとマトリックスは、負荷の方向に対し直列に配列することになり、外部変形にマトリックスの変形の影響が直接現れる。

以上の考察から、繊維方向に負荷が加えられた場合、複合細胞間層のリグニンの影響が顕著に現れ、繊維に直角方向に負荷が加えられた場合には、複合細胞間層及び二次壁中層のいずれのリグニンの影響も受けるが、量的に多い後者のリグニンの影響が強く現れるものと思われる。細胞間層に存在するリグニンは、二次壁中層に存在するそれとは、縮合度や濃度が異なる⁶⁶⁾ことが報告されている。従って、軟化の異方性は、複合細胞間層及び二次壁中層に存在するリグニンの軟化挙動の差異によって生じたものと推察できる。

2. 2. 2 エチレングリコールで膨潤した木材の熱軟化異方性

エチレングリコールの融点及び沸点は、常温常圧において、それぞれ-11.5及び197.5℃である。従って、それが液体で存在する温度範囲は、水の場合よりかなり

広い⁶⁷⁾。エチレングリコールによる木材の膨潤量は、水によるものとほぼ等しく、水素結合能も水と類似する⁶⁸⁻⁷⁰⁾。エチレングリコールで膨潤した木材の熱軟化挙動は、水で膨潤した木材のそれと似ている^{28,29,70)}ことから、エチレングリコールを用いることにより、より広い温度範囲での木材の軟化挙動を調べることができる。

エチレングリコールで膨潤した木材の繊維及び繊維に直交方向の相対弾性率、相対弾性率変化及び $\tan\delta$ と温度の関係を、図2-7に示す。繊維に直交する方向の相対弾性率の変化の様子は、10～40℃の温度範囲において、1度目と2度目の測定で異なった。変化の様子の違いは、 $\tan\delta$ より相対弾性率変化において顕著に現れた。相対弾性率変化は、40℃付近でピークを示した。繊維方向でも、明確ではないが、同じ結果が得られた。このピークは、2度目以降の測定では、いずれの方向においても消失した。2～3度目の測定結果は、等しかった。このことから、この40℃付近のピークは、飽水状態の場合と同様、乾燥履歴によって生じた緩和と考えられた。そこで、2度目の測定結果を用いて、リグニンのミクロブラウン運動に基づくと思われる緩和について考察した。繊維に直交する方向では、飽水状態の試料に認められた結果と同様に、温度上昇に伴う相対弾性率の低下率は、繊維方向の3倍程度大きかった。それに対応し、相対弾性率変化及び $\tan\delta$ のピーク値も大きかった。飽水状態の試料については、測定温度範囲内に現れなかったピークは、エチレングリコールで膨潤した試料では、認められた。ピーク温度は、繊維方向で約75℃、繊維に直交方向で約65℃であり、エチレングリコールで膨潤した木材についても、Salmenの報告³⁷⁾と異なる結果が得られた。また、相対弾性率変化及び $\tan\delta$ は、繊維に直交方向では、共に0℃での値の方が140℃での値より明らかに大きく、繊維方向では、逆に130℃での値の方が0℃での値より大きかった。

2度目の昇温過程の測定について、エチレングリコールで膨潤した試料と水で

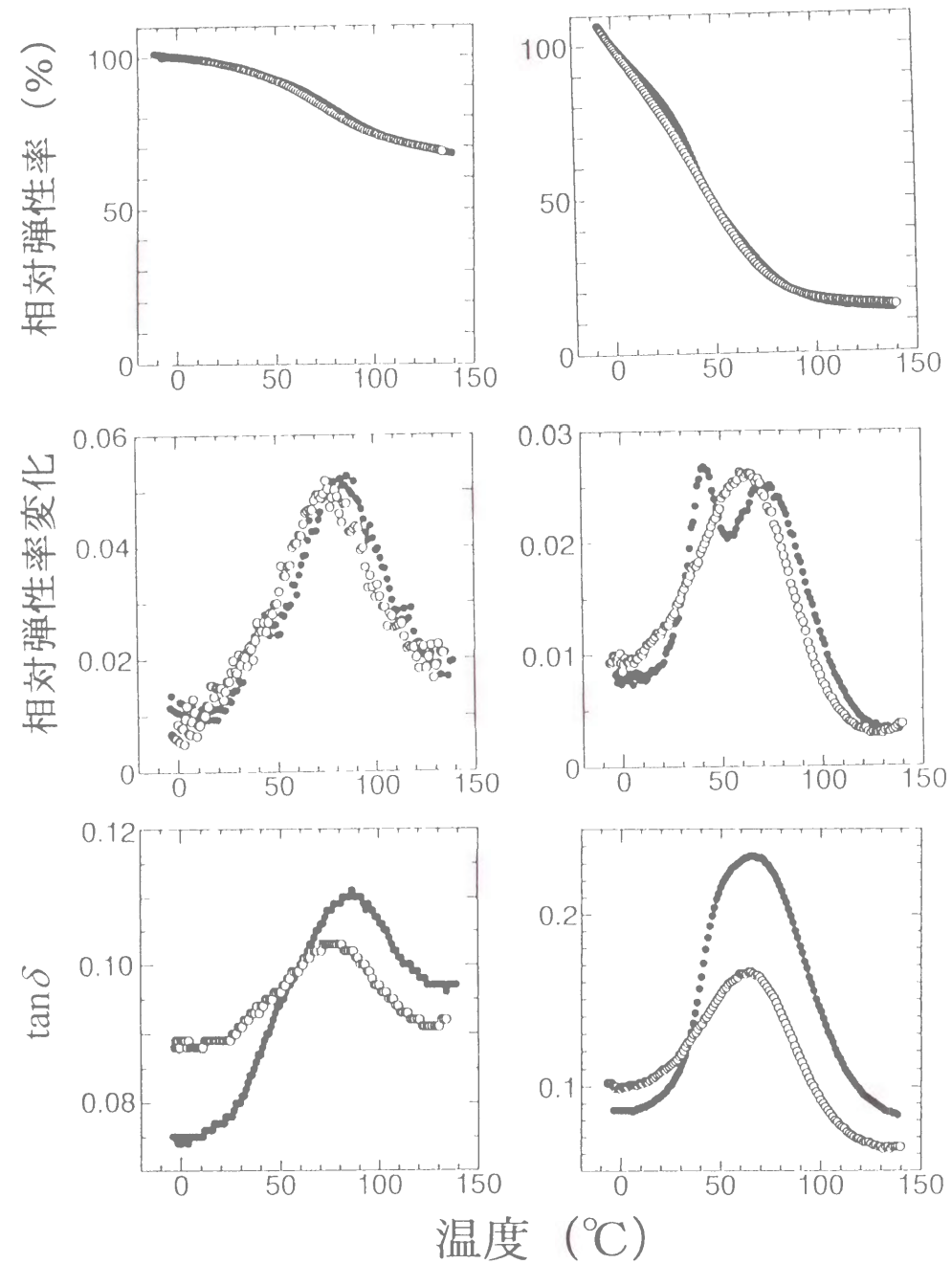


図 2-7 エチレングリコール膨潤木材の繊維及び繊維直交方向の相対弾性率、相対弾性率変化及び弾性率及び $\tan \delta$ と温度の関係
(左図：繊維方向；右図：繊維直交方向，●：1 度目の昇温過程；○：2 度目の昇温過程)

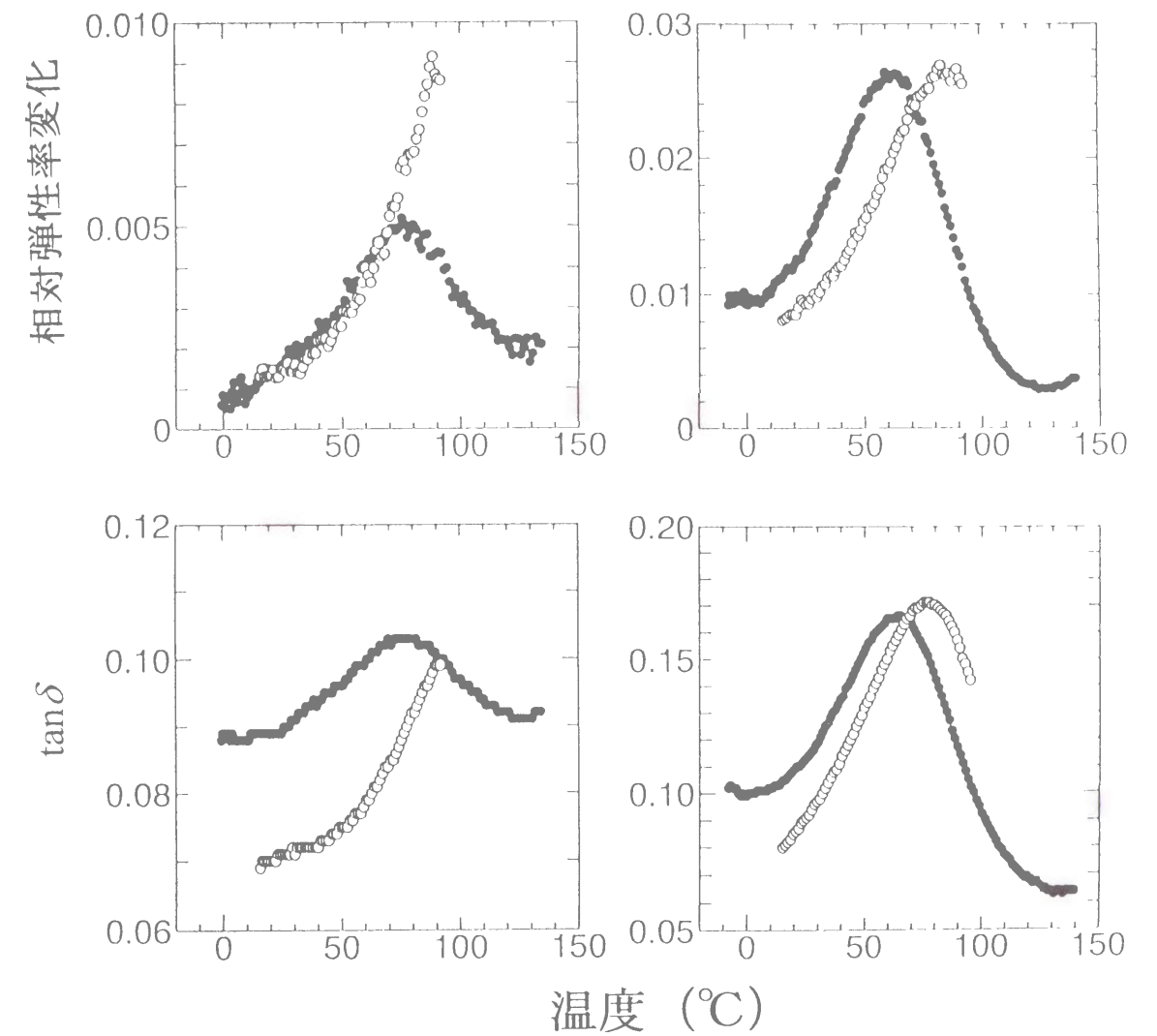


図 2-8 エチレングリコール膨潤木材と飽水材の繊維及び繊維直交方向の相対弾性率変化及び $\tan \delta$ と温度の関係
(左図：繊維方向；右図：繊維直交方向，●：エチレングリコール膨潤木材；○：飽水材)

膨潤した試料の相対弾性率変化及び $\tan\delta$ と温度の関係を比較したのが図 2-8 である。エチレングリコールで膨潤した試料と水で膨潤した試料で、変化の傾向は、類似したが、ピークの現れる温度とピーク値は、異なった。繊維に直交する方向では、ピークの現れる温度は、エチレングリコールで膨潤した木材で約 20℃ 低かった。繊維方向では、相対弾性率変化及び $\tan\delta$ の最大変化量が、エチレングリコールで膨潤した試料より水で膨潤した試料で約 2 倍大きかった。佐道ら^{28,29)}は、エチレングリコールまたは水で膨潤させたカバ材繊維方向の熱軟化挙動を振り測定によって調べ、両者で対数減衰率がピークを示す温度は、ほぼ等しいことを報告した。同様の結果は、則元^{71,72)}によって、カプール材についての曲げ測定においても示された。そこで、多くの樹種について、検討した結果、針葉樹材では、エチレングリコールで膨潤した試料でピークを示す温度が、水で膨潤した試料のそれより低温に、広葉樹材では、両者の温度がほぼ等しかった。また、ウダイカンバ材では、相対弾性率変化及び $\tan\delta$ がピークを示す温度は、繊維方向、繊維に直交する方向のいずれでも、エチレングリコールと水で膨潤した試料でほぼ等しかった。針葉樹材と広葉樹材では、リグニンの構造が異なることが明らかになっている^{64,66)}が、その構造の違いによって、針葉樹材と広葉樹材の熱軟化挙動に差異が生じたものと推察された。

2. 3 要 約

飽水状態における木材の熱軟化挙動の異方性について検討するため、柾目及び木口面内で角度を変化させて調製した試料について、動的粘弾性の測定を行った。また、膨潤状態における木材の熱軟化挙動をより広い温度範囲で求めるため、エチレングリコールで膨潤した木材について測定を行い、水で膨潤した木材の結果

と比較した。結果は、以下のように要約される。

- (1) 飽水状態の木材についての 1 度目の昇温過程における測定では、相対弾性率変化のピークが、約 50℃ とそれより高温側の 2 ケ所に観測された。しかし、前者は、2 度目の昇温過程での測定で消失した。低温側の緩和は、乾燥履歴によって、高温側のそれは、リグニンのミクロブラウン運動によって生じるものと推察された。
- (2) 飽水状態の木材についての 2 度目の昇温過程における測定では、20～90℃ の温度範囲における弾性率の低下率は、木口面内では、等しかったが、柾目面内では、繊維傾角が大きくなるにつれて大きくなった。これと対応して、 $\tan\delta$ は、木口面内では、等しい変化を示したが、柾目面内では、繊維傾角が大きくなるにつれて、値が大きくなった。
- (3) 炭素繊維とエポキシ樹脂で構成された一軸配向型 CFRP では、繊維と繊維に直角方向で、 $\tan\delta$ にピークの現れる温度が一致した。
- (4) 飽水状態の木材に認められる $\tan\delta$ のピーク位置についての異方性は、繊維方向では、複合細胞間層のリグニンの熱軟化挙動の寄与が、繊維に直角方向では、二次壁中層のリグニンの熱軟化挙動の寄与が大きいために生じるものと推察した。
- (5) エチレングリコールで膨潤した木材では、水で膨潤した木材と同様、1 度目の昇温過程において、乾燥履歴による緩和が約 50℃ に現れ、2 度目の昇温過程では、その緩和は消失した。2 度目の昇温過程における測定で、リグニンのミクロブラウン運動によると考えられる緩和は、繊維に直交した方向に比べ、繊維方向で約 10℃ 高温側に現れた。針葉樹であるヒノキ材では、エチレングリコールで膨潤した木材と水で膨潤した木材に現れる緩和を比べると、前者の温度位置が、約 20℃ 低温側に現れたが、広葉樹であるカバ材では、両者で差異は、認められなかった。

第3章 木材の熱軟化に及ぼす構成成分の影響^{47,55,73,74)}

これまで、5～95℃の温度範囲に限れば、飽水状態の木材の軟化には、2つの緩和が関与しており、低温側のそれは、乾燥履歴あるいは熱履歴に、高温側のそれは、リグニンのミクロブラウン運動に関係することを述べてきた。高温側の緩和については、その根拠を示すことなく、リグニンのミクロブラウン運動に関係する緩和と認めて論じてきた。その理由は、Salmen³⁷⁾を始め、多くの著者が一致して、そのように帰属してきたことと、この章で示すように、その帰属が正しいものと確認していたためであった。Salmen らの見解は、木材から単離した湿潤リグニンの軟化について、Goring^{1,2)}及び坂田ら⁹⁾が示した測定結果を根拠としており、直接的な帰属に基づいたものではなかった。前章で示した 5～95℃の温度範囲での相対弾性率変化あるいは $\tan\delta$ -温度曲線を詳細に見ると、その曲線は、非対称形を示しており、リグニンのミクロブラウン運動に基づくと考えた緩和の外に、測定温度範囲を外れた領域に、別の緩和の存在することが予測された。そこで、本章では、これまで述べてきたリグニンのミクロブラウン運動に基づく緩和についての帰属を確認すると共に、リグニン以外の構成成分、特に、ヘミセルロースの緩和の存在について調べた。

3. 1 実 験

3. 1. 1 試 料

試料として、長さ 30mm（接線方向）、幅 4mm（繊維方向）、厚さ 1mm（放射

方向）の寸法のウダイカンバ（*Betula maximowicziana*）材を用いた。また、リグニンのミクロブラウン運動に基づく緩和について、 $\tan\delta$ のピーク温度が樹種によって異なるかどうかを調べるため、表 3-1 に示す針葉樹材 10 種、暖温帯産広葉樹材 6 種及び熱帯産広葉樹材 6 種を用いた。

ウダイカンバ材については、無処理の外に、ヘミセルロースを抽出することを目的として、アルカリ処理及び水蒸気処理を、リグニンを抽出することを目的として、亜塩素酸処理を行った。アルカリ処理は、15%濃度の水酸化ナトリウム水溶液を試料に含浸し、それを 70～80℃の温浴中に 3 日間放置して行った。水蒸気処理は、オートクレーブ中で、圧力 16kgf/cm²（200℃）の飽和水蒸気により 10 分間行った。亜塩素酸処理は、蒸留水を試料に減圧注入後、定法に従って、所定量の亜塩素酸ナトリウム及び氷酢酸を 1 時間毎に 3 回加えることによって行った。これらの処理後、試料を約 6 時間超音波洗浄あるいは温水抽出し、続いて、約 3 日間水洗した。その後、一部の試料については、飽湿状態に調整した。飽水状態の試料については、5～95℃、飽湿状態の試料については、-150～-10℃のそれぞれの温度範囲で、動的粘弾性測定に供した。

3. 1. 2 測 定

水で膨潤した状態での木材の動的粘弾性の測定は、含水率の調整や温度制御の点から、水中で行うのが簡便である。しかし、0℃以下の温度領域における測定は、木材中の自由水の凍結により不可能となる。従って、温度範囲を-150～-10℃と 5～95℃に分け、前者では、飽湿状態の試料を用いて、後者では、飽水状態にした試料を水中に浸漬した状態で、測定を行った。これに伴って、両温度範囲における測定には、負荷振動形式は同じであるが、異なる装置を採用した。

すなわち、5～95℃の温度範囲における飽水状態の試料についての測定には、装置として、セイコー電子工業（株）製 TMA/SS-120 型を用い、引張形式の非共振

表 3-1 供試樹種

針葉樹	
ヒノキ	(<i>Chamaecyparis obtusa</i>)
スギ	(<i>Cryptomeria japonica</i>)
ベイマツ	(<i>Pseudotsuga menziesii</i>)
ベイヒ	(<i>Chamaecyparis lawsoniana</i>)
ベイスギ	(<i>Thuja plicata</i>)
シトカスプルス	(<i>Picea sitchensis</i>)
ラジアータパイン	(<i>Pinus radiata</i>)
タイワンヒノキ	(<i>Chamaecyparis taiwanensis</i>)
アガチス	(<i>Agathis alba</i>)
イチョウ	(<i>Ginkgo biloba</i>)
暖温帯産広葉樹	
ブナ	(<i>Fagus crenata</i>)
ウダイカンバ	(<i>Betula maximowicziana</i>)
オニグルミ	(<i>Juglans ailanthifolia</i>)
イタヤカエデ	(<i>Acer mono</i>)
ミズナラ	(<i>Quercus mongolica</i>)
ヤチダモ	(<i>Fraxinus mandshurica</i>)
熱帯産広葉樹	
パドウク (カリン)	(<i>Pterocarpus indicus</i>)
ブラックウォールナット	(<i>Juglans nigra</i>)
インディアンローズウッド	(<i>Dalbergia latifolia</i>)
サペリ	(<i>Entandrophragma cylindricum</i>)
コクタン	(<i>Diospyros ebenum</i>)
ニャトー	(<i>Palaquium spp.</i>)

強制振動法によって、昇温過程で行った 周波数は、0.002、0.01、0.05 及び 0.1Hz、昇温速度は、0.8～4℃/min とし、付加荷重は、比例限度よりかなり低い値に設定した。なお、種々の周波数での測定は、試料を装置に装着した状態で、昇・降温を繰り返し、昇温時に行った。

一方、-150～-10℃の温度範囲における飽湿状態の試料についての測定には、装置として、セイコー電子工業（株）製 DMS-210 型を用い、引張形式の非共振強制振動法によって、昇温過程で行った。周波数は、0.5、1、2、5 及び 10Hz、昇温速度は、2℃/min とし、付加荷重は、比例限度よりかなり低い値に設定した 測定は、周波数を変化させながら昇温過程で行った。水分の影響を少なくするため、測定は、窒素ガス中で行った なお、測定前後における試料重量に、変化はなかった

第 1 章において、5～95℃の温度範囲における飽水状態の木材の昇温時の動的粘弾性を、昇・降温を繰り返しながら、測定し、1 度目と 2 度目の測定では異なる結果が、また、2 度目以降の測定では同じ結果が得られることを示した 1 度目と 2 度目以降の測定で、結果に差異が現れるのは、乾燥及び熱履歴に基づくことを明らかにした。従って、細胞壁成分の分子運動が木材の熱軟化挙動に及ぼす影響を検討する場合、2 度目以降の測定結果について行うのが妥当と考えられたので、0.01、0.05 及び 0.1Hz の周波数の測定は、それぞれ 2、3 及び 4 度目の昇温過程で行った。

3. 2 結果と考察

3. 2. 1 ヘミセルロース及びリグニンの緩和

種々の周波数における飽水状態のウダイカンバ材の動的弾性率 (E')、損失弾性率 (E'') 及び $\tan\delta$ と温度の関係を、図 3-1 に示す。5～95℃の温度範囲に、 $\tan\delta$

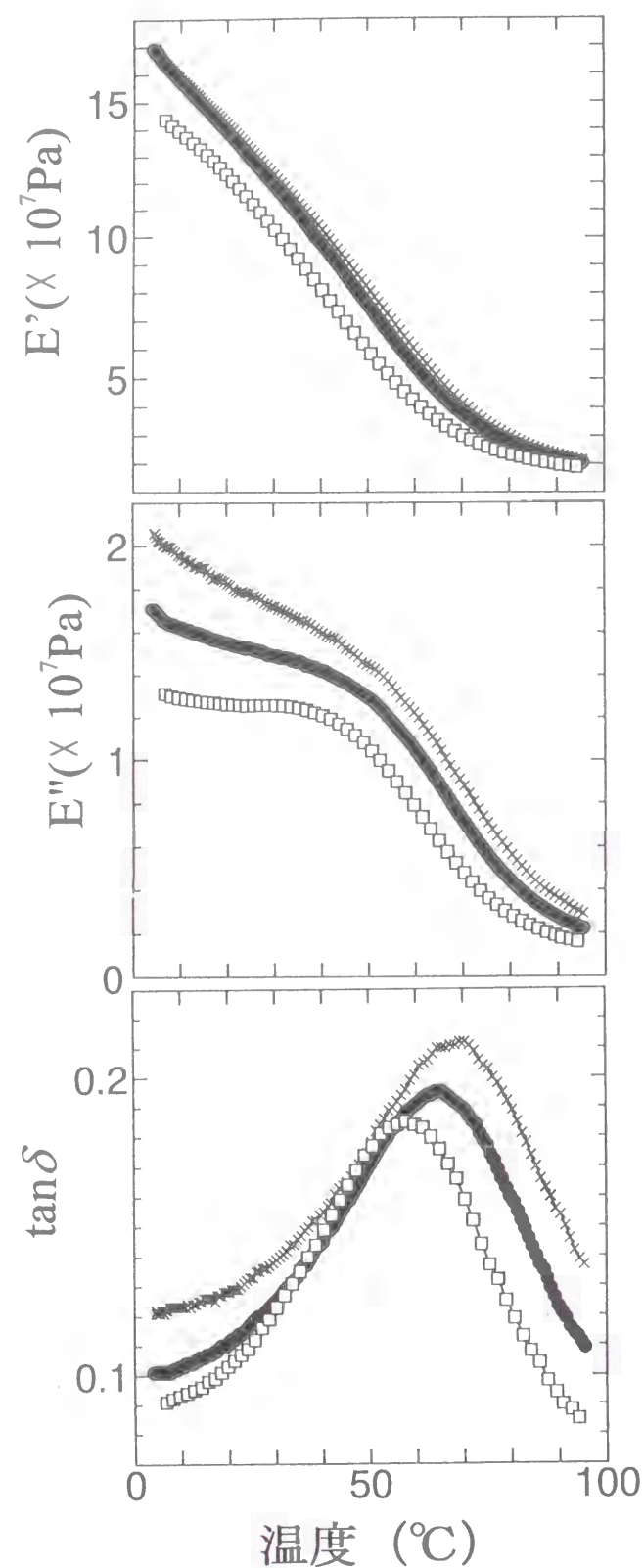


図 3-1 飽水ウダイカンバ材の E' 、 E'' 及び $\tan \delta$ と温度の関係

(□ : 0.01Hz ; ● : 0.05Hz ; × : 0.1Hz)

の明確なピークが認められた。各周波数において $\tan \delta$ がピークを示す温度を求め、周波数の対数と絶対温度の逆数の関係より、見掛けの活性化エネルギーの値を求めると、80kcal/mol であった。一方、 E'' —温度曲線では、0.01Hz において、30℃付近にピークらしきものが認められた。しかし、他の周波数において、 E'' は、温度が上昇するに従って、50℃付近までは、ほぼ一定かあるいはわずかな低下を示したが、50℃付近を超えると、急激に低下した。 $\tan \delta$ —温度曲線においても、類似の傾向が認められ、50℃付近では、 $\tan \delta$ の値にそれほど差異がないにも関わらず、30℃付近では、測定周波数が増えると、 $\tan \delta$ の値が大きく異なった。このことから、測定温度範囲よりさらに低い温度域に、別の緩和の存在することが予測された。他の樹種についても、同様の結果が得られた。

予想された緩和が存在するかどうかを調べるため、0℃以下で飽湿状態の試料について、動的粘弾性の測定を行った。その結果を、図 3-2 に示す。 E' は、2つの温度範囲で急激に変化し、それらに対応して、 E'' 及び $\tan \delta$ に2つのピークが認められた。低温側の緩和は、細胞壁の非晶領域に存在する一級水酸⁷⁵⁾の運動と、吸⁷⁶⁾水の回転運動が重なって現れることが報告されている⁷⁵⁾。また、 E'' 及び $\tan \delta$ —温度曲線において、-40℃付近に認められるピークは、図 3-1 から予測され、本研⁷⁷⁾で初めてその存在が確認された。このピークは、木材の「水」が高い場合⁷⁸⁾のみ、すなわち、木材が水で十分に膨潤した場合にのみ現れること、また、温水やタノール抽出によっても変化しないことが明らかとなった。 E'' のピークにおいて、周波数の対数と絶対温度の逆数の関係から求めた見掛けの活性化エネルギーの値は、24kcal/mol であった。この値から、この緩和がかなり大きな分子セグメントの運動に基づくことが推察された。

これまでに、飽水あるいは飽湿状態における木材の粘弾性と温度の関係を調べた報告は、多く見られる。しかし、それらは、常温～100℃の温度範囲におけるものがほとんどであった。伏谷^{23,24)}及び浦上²²⁾は、ヒノキ材の繊維方向について応

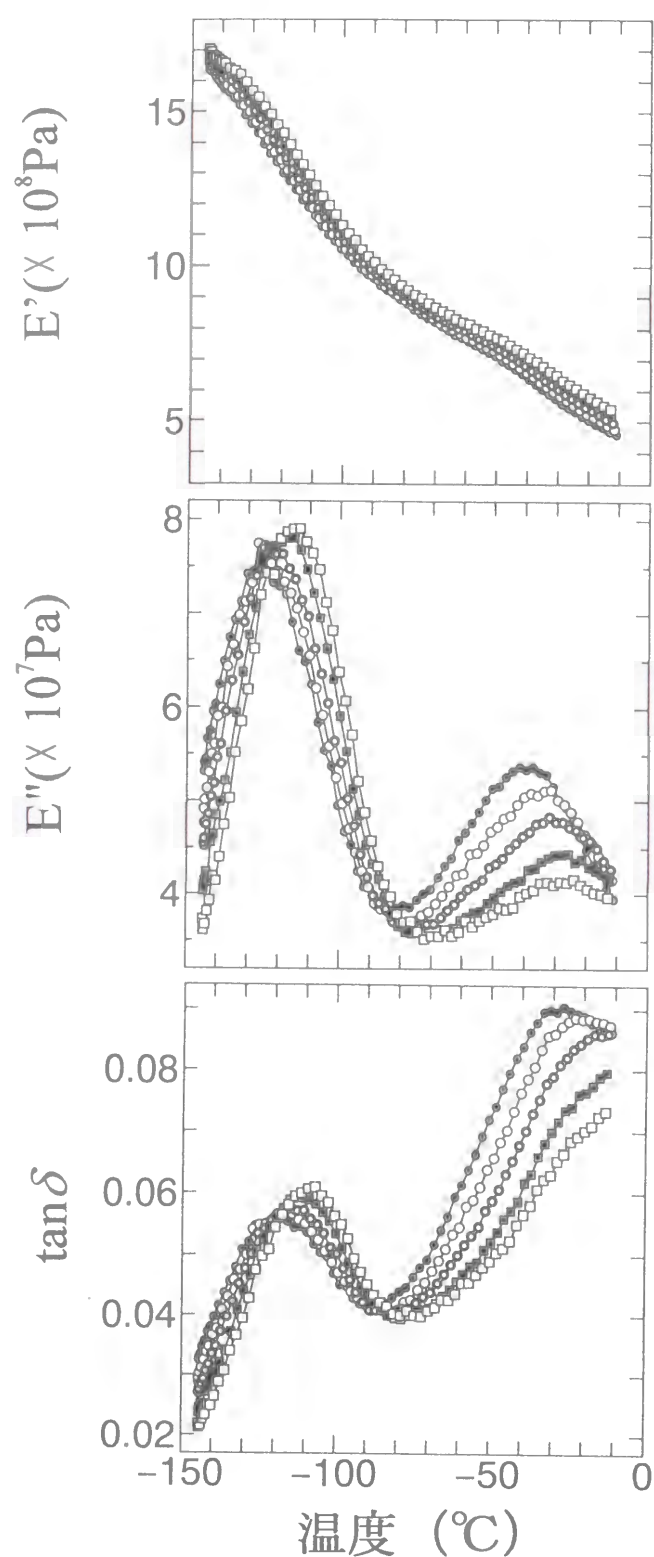


図 3-2 飽湿ウダイカンバ材の E' , E'' 及び $\tan \delta$ と温度の関係

(● : 0.5Hz ; ○ : 1Hz ; ◎ : 2Hz ; ■ : 5Hz ; □ : 10Hz)

力緩和測定を行い、いずれも 35～60℃の温度範囲内に転移点らしきものを認め、伏谷は、これをホロセルロースの分子運動に基づくものと推察した Hillis ら^{34,35)}は、ラジアータパイン生材を用いた静的振り試験において、変位角と温度の関係を求め、変位角の温度微分値のピークが、70℃付近と 90℃付近に現れることを見出した。そして、前者のピークは、ヘミセルロースの軟化に、後者のピークは、リグニンの軟化に基づくと推察している 飯田³⁸⁾は、多くの樹種について、飽水状態における静的曲げヤング率と温度の関係を求め、Hillis らと同様の結果を得たしかし、Hillis ら及び飯田のいずれの報告においても、低温側のピークが、ヘミセルロースの軟化に、高温側のピークが、リグニンの軟化に基づく根拠については示されていない。高村⁶⁾は、単離したヘミセルロースの軟化温度と含水率の関係を求め、軟化が全乾状態では 200℃付近で、含水率約 10%では 130℃付近で顕著となることを明らかにした また、含水率の増加と共に、軟化温度は、ほぼ直線的に低下し、含水率が約 60%になると、20℃付近になることを示した

本研究では、-40℃付近の緩和が、ヘミセルロースの分子運動に基づくものかどうかを確かめるために、15%濃度の水酸化ナトリウム水溶液を用いて、試料からヘミセルロースの大部分を抽出して、動的粘弾性の測定を行った その結果を、図 3-3 に示す いずれの周波数においても、図 3-2 で認められた-40℃付近の E'' 及び $\tan \delta$ のピークは、ほぼ消失した。このことから、無処理試料に見られた-40℃付近の緩和には、ヘミセルロースが深く関与していることは明らかで、この緩和の見掛けの活性化エネルギーの値、24kcal/mol、から、ミクロブラウン運動による可能性が高い。

この緩和とヘミセルロースの関係をさらに確かめるため、水蒸気処理を行った試料についても測定した。これまでに、水蒸気処理によって、木材に以下の変化が生じることが報告⁷⁶⁾されている。160℃以下の数分間の処理では、ヘミセルロースに若干の加水分解が生じる。また、160～200℃の温度範囲では、リグニン及

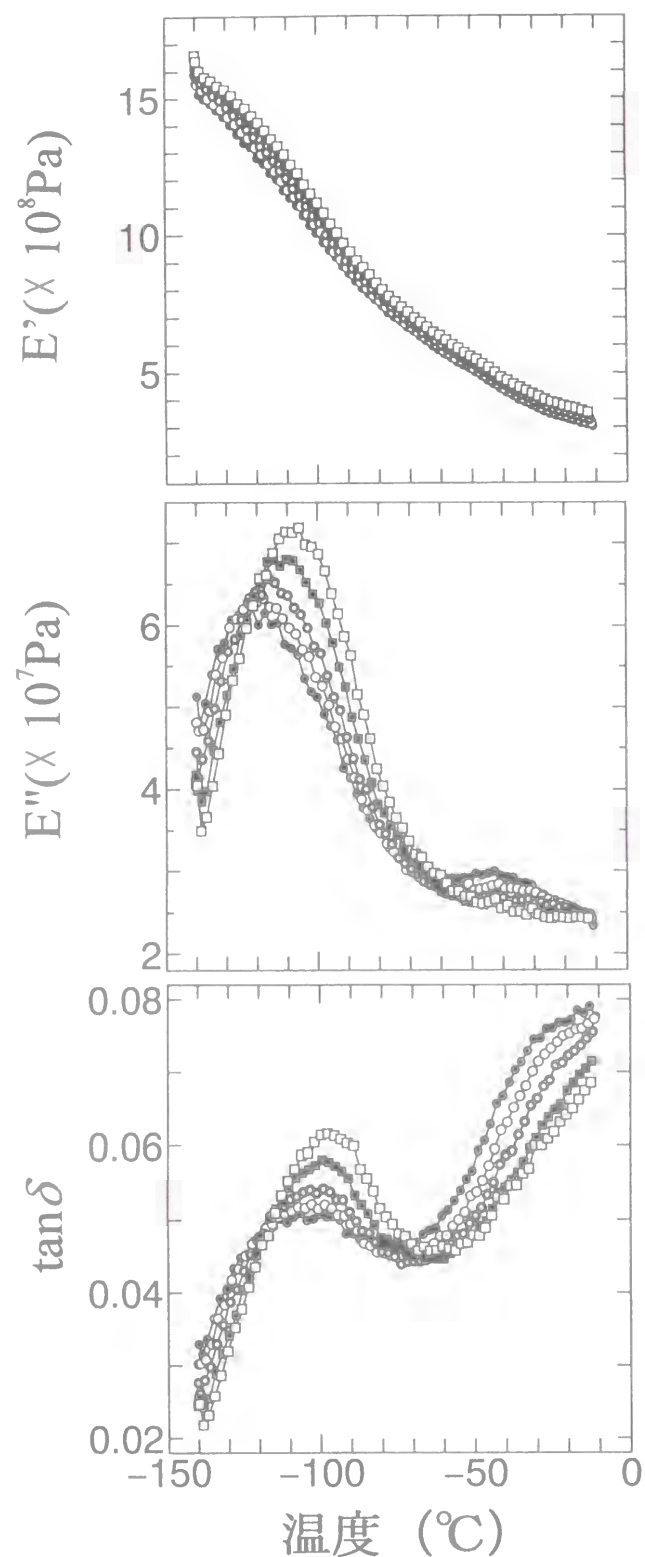


図 3-3 アルカリ処理した飽湿ウダイカンバ材の E' , E'' 及び $\tan\delta$ と温度の関係

(● : 0.5Hz ; ○ : 1Hz ; ◎ : 2Hz ; ■ : 5Hz ; □ : 10Hz)

びセルロースに顕著な変化は認められないが、わずかながらセルロースの結晶化が起こると共に、ヘミセルロースの加水分解による低分子化が進行して、その一部は、水可溶性となる。200℃での 4 分間の処理によって、セルロースや Klason リグニンには、ほとんど変化が現れない。210℃では、ヘミセルロースの分解が顕著になり、水可溶性のオリゴ糖が増大し、リグニンのアリルエーテル結合の開裂が若干進行する。これらのことから、本研究で行った 200℃での 10 分間の水蒸気処理では、リグニン及びセルロースに顕著な変化が生じることなく、大部分のヘミセルロースが加水分解し、水可溶性となって抽出されたものと考えられる。図 3-4 に、水蒸気処理試料の結果を示す。無処理試料に認められた-40℃付近の緩和は、アルカリ処理の結果の場合と同様、ほぼ消失した。

さらに、無処理、アルカリ処理及び水蒸気処理した試料を飽水状態にして、5～95℃の温度範囲で、動的粘弾性の測定を行った。図 3-5 に、測定周波数 0.05Hz における 2 度目の昇温過程での測定結果を示す。リグニンのミクロブラウン運動に基づくと考えた緩和は、若干の差異が認められたものの、大きく変化することなく残存した。一方、亜塩素酸を用いて脱リグニン処理を行った試料について、同様の測定を行った結果は、無処理試料の結果と大きく異なった。図 3-6 に、測定周波数 0.05Hz における 2 度目の昇温過程での測定結果を示す。脱リグニン処理を行った試料では、無処理試料の結果と比較して、 $\tan\delta$ のピーク値及びピークを示す温度が大きく低下した。同様の結果は、他の樹種でも認められたが、図 3-7 に示すスプルー材の接線方向についての結果のように、ピークがほぼ消失したものもあった。これらの結果から、60℃付近の緩和には、リグニンが大きく関与していること、その見掛けの活性化エネルギーの値、80kcal/mol から、ミクロブラウン運動に基づくものと考えられた。なお、セルロース繊維シートについて測定を行った結果、図 3-8 に示すように、5～95℃の温度範囲に、 $\tan\delta$ のピークは、認められなかった。

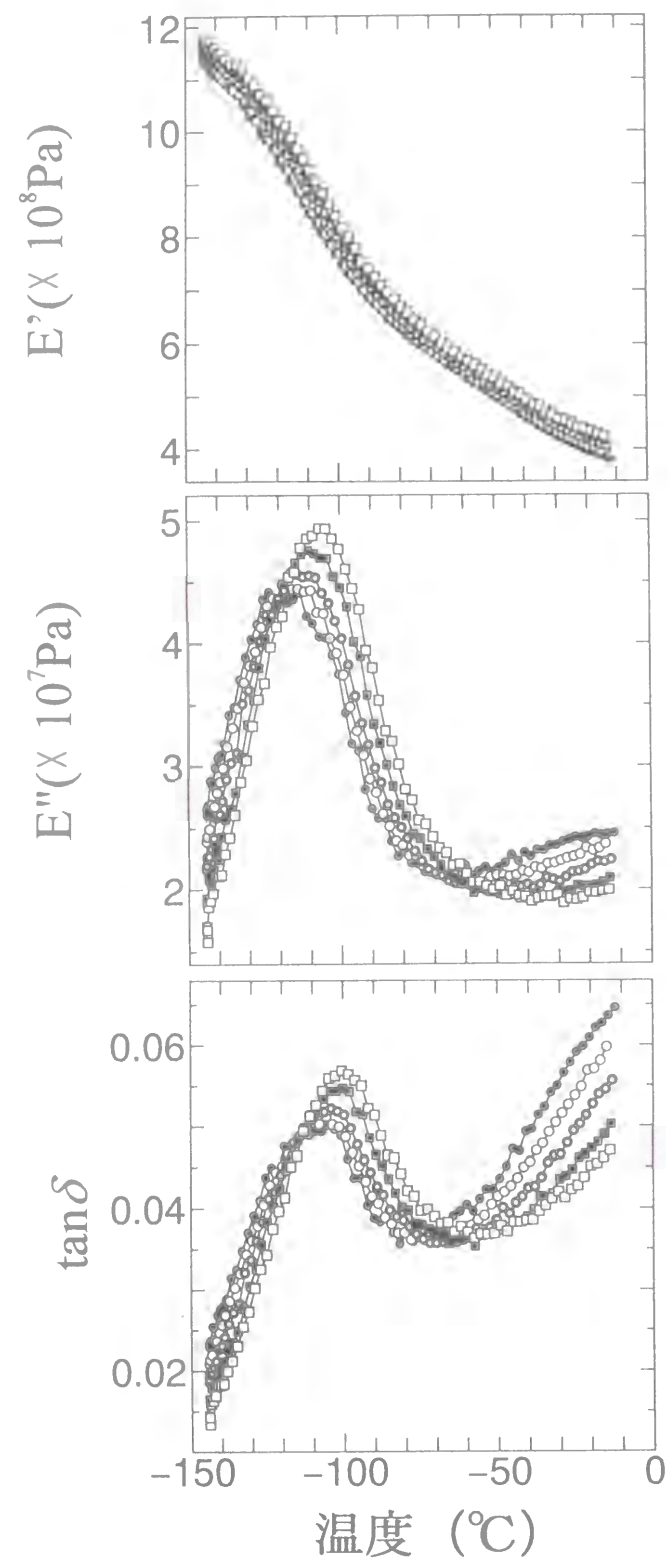


図 3-4 水蒸気処理した飽湿ウダイカンバ材の E' , E'' 及び $\tan\delta$ と温度の関係

(● : 0.5Hz ; ○ : 1Hz ; ◎ : 2Hz ; ■ : 5Hz ; □ : 10Hz)

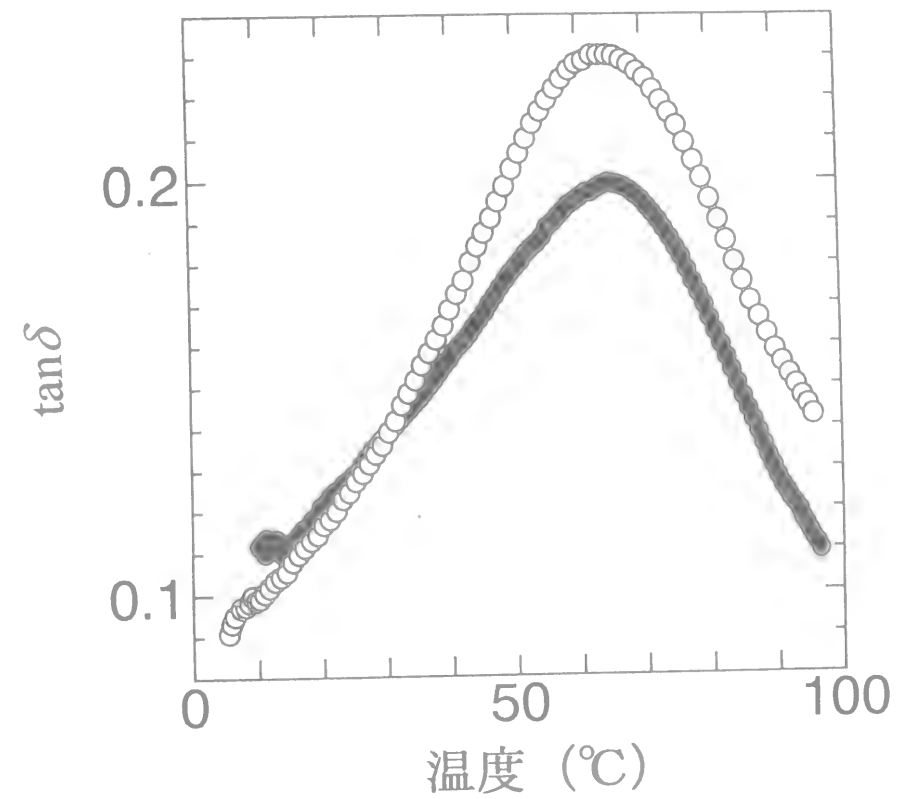


図 3-5 飽水ウダイカンバ材及びアルカリ処理した飽水ウダイカンバ材の $\tan\delta$ と温度の関係

(● : 無処理 ; ○ : アルカリ処理)

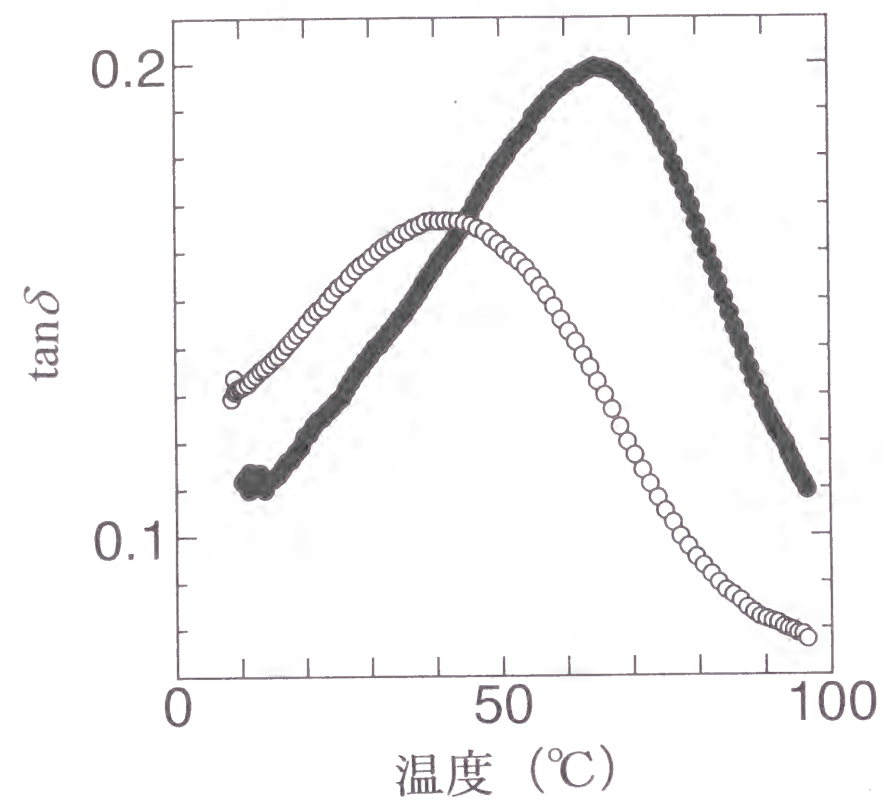


図 3-6 飽水ウダイカンバ材及び亜塩素酸処理した飽水ウダイカンバ材の $\tan\delta$ と温度の関係
(●：無処理；○：亜塩素酸処理)

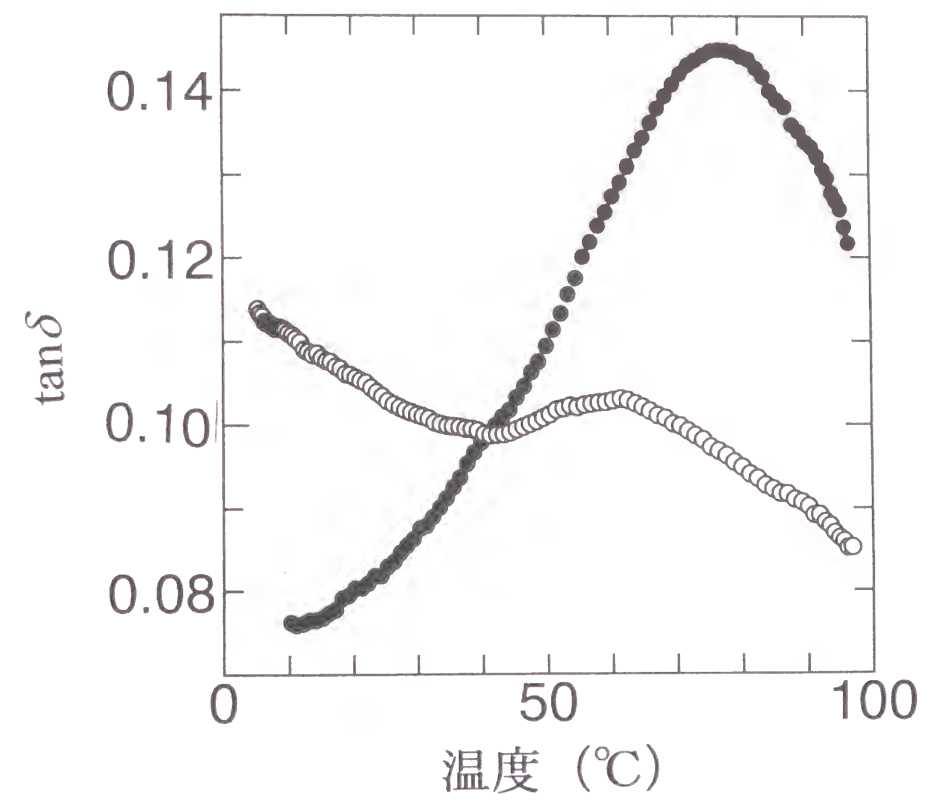


図 3-7 飽水スプリース材および亜塩素酸処理した飽水スプリース材の $\tan\delta$ と温度の関係
(●：無処理；○：亜塩素酸処理)

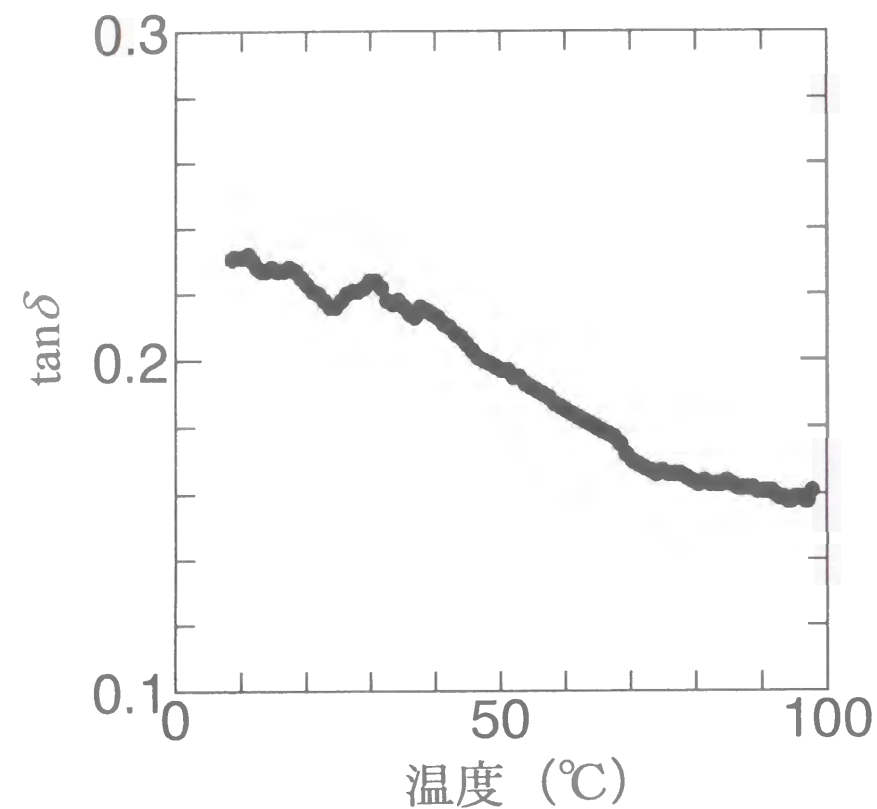


図 3-8 飽水セルロース繊維シートの $\tan\delta$ と温度の関係

3. 2. 2 リグニンの緩和についての樹種依存性

リグニンのミクロブラウン運動に基づく緩和の現れる温度位置が、樹種の違いによって異なるかどうかを調べるため、ヒノキ材についても測定を行った。その結果、 $\tan\delta$ がピークを示す温度は、ウダイカンバ材のそれに比べて、約 20℃ 高温側に現れた。ピーク温度が異なることは、リグニン構造の差異に基づくものと推察された。しかし、この緩和の見掛けの活性化エネルギーの値は、ウダイカンバ材で 80kcal/mol、ヒノキ材で 75kcal/mol で、両者に顕著な差異は、認められなかった。このリグニンの構造の違いは、針葉樹と広葉樹のリグニン構造の違いによるものと考えられたので、種々の樹種について、相対弾性率変化及び $\tan\delta$ がピークを示す温度を比較した。その結果を図 3-9 に示す。図中、○印は、温帯産広葉樹材、△印は、熱帯産広葉樹材、●印は、針葉樹材の結果を示す。樹種により、ピークを示す温度に大きな差異が現れ、暖温帯産広葉樹材では 65℃ 付近、熱帯産広葉樹材では 75℃ 付近、針葉樹材では 80℃ 付近を中心に分布した。この結果から、リグニンの軟化温度が、広葉樹材と針葉樹材で異なること、また、広葉樹材の中では、暖温帯産と熱帯産のもので異なることが明らかとなった。則元は、飽水状態では、曲げヤング率の低下が、温帯産の広葉樹であるカツラ材に比べ、熱帯産の広葉樹であるカプール材で、10～20℃ 高温側で生じることを示した^{71,72)}。針葉樹リグニンは、グアイアシルプロハン構造を、広葉樹リグニンは、それに加えて、シリギルプロパン構造を有しており、両者のリグニン構造は異なる^{77,78)}。一般に、針葉樹リグニンは、広葉樹リグニンに比べ、縮合度が高いと考えられている^{66,77)}。また、広葉樹リグニンにおいて、暖温帯産広葉樹では、シリギルプロハン構造を主骨格としているのに対し、熱帯産広葉樹は、グアイアシルプロハン構造も多く含むことが示されている^{66,77)}。縮合度の高いリグニン構造を多く含むほど軟化が高温で生じると考えれば、上に示した樹種依存性は理解できる。

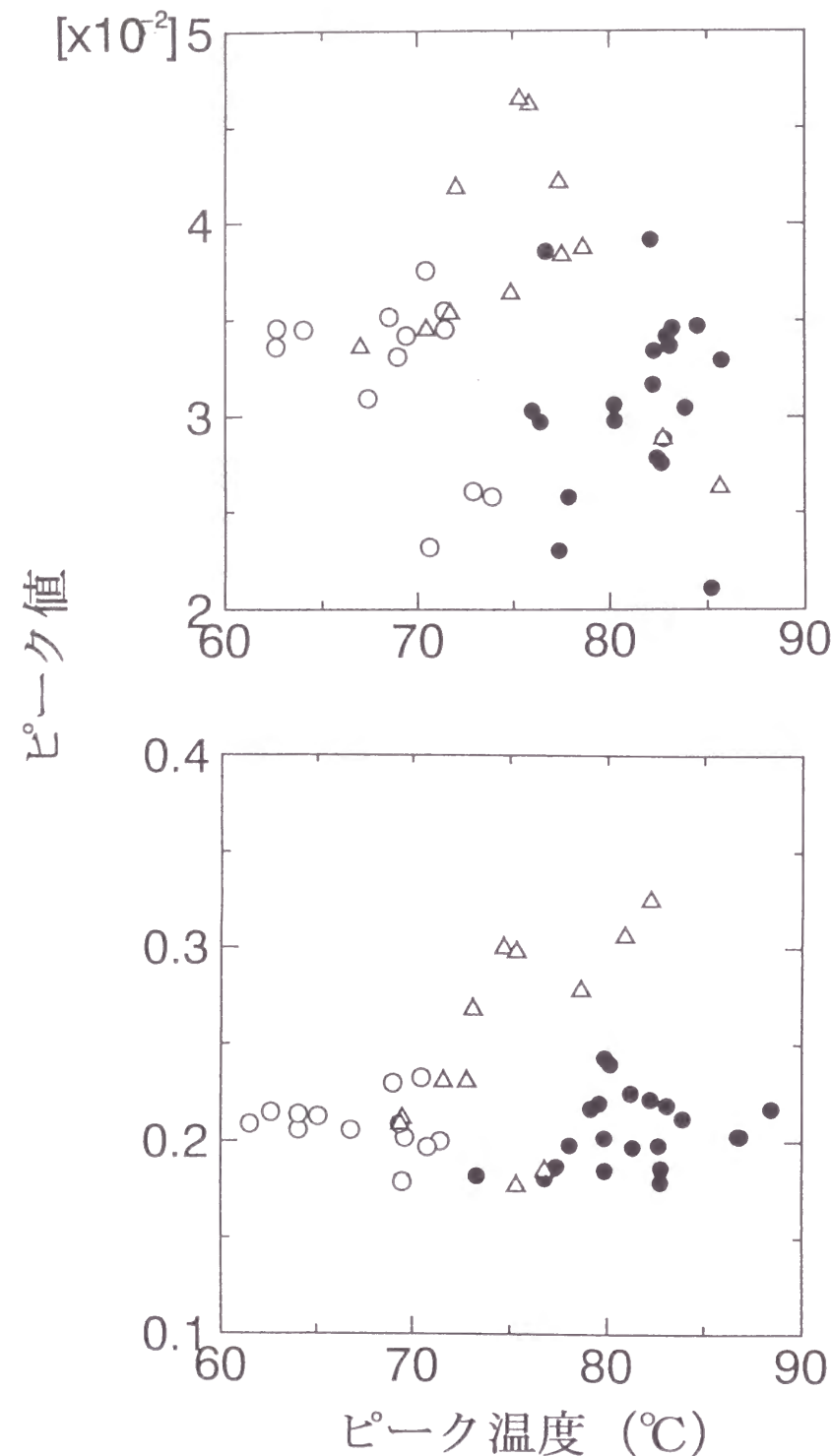


図 3-9 種々の樹種についての相対弾性率変化及び $\tan\delta$ のピーク値とピーク温度の関係

(上図：相対弾性率変化；下図： $\tan\delta$)

(○：暖温帯産広葉樹；△：熱帯産広葉樹；●：針葉樹)

3. 3 要 約

膨潤状態におけるウダイカンバ材の接線方向の動的粘弾性を引張強制振動法によって測定し、木材の熱軟化挙動に及ぼす細胞壁構成成分の影響について検討した。さらに、リグニンのミクロブラウン運動に基づく緩和について、樹種による差異を調べた。結果は、次のように要約される。

- (1) 2 度目以降の昇温過程での測定で、5～95℃の温度範囲に 1 つの緩和が認められた。また、-150～-10℃の温度範囲では、-100℃付近に吸着水及びメチロール基の運動に基づく緩和と、-40℃付近にこれまでに報告されていない緩和が認められた。-40℃付近の緩和の見掛けの活性化エネルギーの値は、24kcal/mol であった。
- (2) 15%濃度の水酸化ナトリウム抽出処理及び 200℃の飽和水蒸気による処理を行って、ヘミセルロースの大半を除去すると、-40℃付近の緩和は、消失したが、5～95℃に認められる緩和は、消失しなかった。また、亜塩素酸法を用いて脱リグニン処理すると、5～95℃に認められた $\tan\delta$ のピーク値は、減少した。また、セルロースについては、5～95℃の温度範囲には、 $\tan\delta$ のピークは、認められなかった。以上の結果から、-40℃付近の緩和は、ヘミセルロースのミクロブラウン運動に、5～95℃に認められる緩和は、リグニンのミクロブラウン運動に、それぞれ基づくものと考えられた
- (3) リグニンのミクロブラウン運動に基づく緩和の生じる温度は、樹種により異なり、相対弾性率変化及び $\tan\delta$ がピークを示す温度は、暖温帯産の広葉樹材では 65℃付近、熱帯産の広葉樹材では 75℃付近、針葉樹材では 80℃付近であった。ピーク温度の異なる原因は、リグニンの構造における縮合度の違いによるものと推察された。

総 括

木材が、乾燥状態から飽水状態に変化し、さらに、温度が高くなると、木材の弾性率の値は、著しく低下する。この水分と熱によって木材の弾性率が低下する現象を、木材の熱軟化と呼んでいる。木材の熱軟化は、木材の曲げ加工・圧密加工、単板製造やハルプ化の過程、また、木材の人工乾燥や木質ボード類の製造過程において、重要な役割を果たしている。最近、高温・高圧熱処理による木材の成形技術や薬液含浸技術が注目されているが、これらも木材の熱軟化と深く関わっている。

木材の熱軟化挙動は、このように、実用的な面から重要な意味を持っているが、それについての系統的な基礎研究は、行われていない。また、現在までに報告されている結果についても、相互に異なる点が示されている。そこで、本研究では、先ず、木材の熱軟化現象を正確に測定することに主眼を置き、木材の伐採から測定に至る試料の履歴を明確にした上で、試料調整の各段階における測定結果の厳密な比較を行った。次いで、樹種による熱軟化挙動の比較、測定方向による熱軟化の異方性の有無を検討した後、最後に、木材の熱軟化に及ぼす細胞壁成分の影響を調べた。それぞれの結果を3章にまとめたが、結果の要約は、次の通りである。

第1章では、試料の調整方法が木材の熱軟化挙動に及ぼす影響について検討した。ヒノキの生材状態の試料を室温で飽水状態にした後、室温で気乾状態まで乾燥し、次いで、50℃で送風乾燥、続いて、50℃で減圧乾燥して全乾状態とした。その後、それに減圧注水して、飽水状態とした。これらの過程において、生材状態から飽水状態にした時点と、乾燥後飽水状態にした時点で、昇温過程における試料の動的粘弾性を測定した。

生材状態の試料と乾燥履歴を持つ飽水状態の試料についての結果の間には、顕著な差異が認められた。乾燥履歴を持つ試料の動的弾性率は、40～50℃と80℃付近で急激に変化した。これらの変化は、それぞれ乾燥履歴とリグニンのミクロブラウン運動に関係することが明らかとなった。しかし、生材状態の試料には、高温側の変化しか認められなかった。試料を水中に放置した時間が長くなると共に、乾燥履歴を持つ試料の室温における動的弾性率の値が増加し、乾燥履歴に関する損失弾性率のピーク値は、減少した。2度目の昇温過程における測定では、生材状態と乾燥履歴を持つ飽水状態の試料についての結果は、類似した。また、生材状態の試料の室温付近における動的弾性率の値は、1度目の昇温過程の値と比較して、著しく低下した。乾燥履歴を持つ飽水状態の試料に、60℃の熱履歴を与えた後、3日間放置した後に測定を行うと、熱履歴、乾燥履歴、リグニンのミクロブラウン運動のそれぞれに基づくと考えられる3つの相対弾性率変化のピークが認められた。熱履歴に基づく相対弾性率変化のピークは、生材状態の試料に熱履歴を与えた後、数日間放置して測定した場合にも認められた。ピーク値は、徐冷した試料に比べ、急冷した試料で大きかった。乾燥履歴に基づく相対弾性率変化のピーク値は、乾燥時の条件が苛酷なほど、大きかった。

20℃における静的曲げヤング率は、生材状態の試料で最も大きかった。乾燥あるいは水中での加熱直後の飽水状態の試料の20℃におけるヤング率の値は、生材状態の試料のそれに比べて著しく減少したが、水中での浸漬時間と共に徐々に増加した。これらの結果より、乾燥や水中での加熱後の急冷により、細胞壁の非晶領域を構成する分子が不規則に屈曲した状態で凍結されるが、その分子のひずみの大部分を解放するには、長時間の水中浸漬が必要であることが明らかとなった。

飽水状態の木材の熱軟化に関する研究で、5～95℃の温度範囲に2つの緩和を示した報告と、1つの緩和を示した報告がある。このような違いは、試料に生材を用いるか、生材を乾燥後飽水にしたものを用いるか、飽水状態で熱履歴を与えた

ものを用いるかによって生じる場合と、これに加えて、樹種の差異により、乾燥及び熱履歴による緩和とリグニンのミクロブラウン運動による緩和の重なりの違いによって生じる場合が考えられた。

第2章では、飽水状態にある試料における熱軟化挙動の異方性について検討した。ヒノキ柾目単板より、試料の長さ方向と繊維方向の成す角度を変化させた試料を、木口単板より、試料の長さ方向と放射方向が成す角度を変化させた試料を作製し、それらの飽水状態における動的粘弾性を、昇温過程で測定した。また、膨潤状態にある試料の熱軟化挙動をより広い温度範囲で調べるため、エチレングリコールで膨潤した試料について測定を行い、飽水状態の試料の結果と比較した。

飽水状態の試料についての1度目の昇温過程の測定では、相対弾性率変化のピークが、約50℃とそれより高温側の2ヶ所に観測された。しかし、前者は、2度目の昇温過程の測定では、消失した。低温側のピークは、乾燥履歴によって、高温側のそれは、リグニンのミクロブラウン運動によって生じるものと推察された。2度目の昇温過程の測定で、20～90℃の温度範囲における弾性率の低下率は、木口面内では、等しかったが、柾目面内では、繊維傾角が大きくなるにつれて大きくなった。木口面内では、 $\tan\delta$ -温度曲線の形や値は類似し、 $\tan\delta$ のピークは、80℃付近に現れ、異方性は、認められなかった。一方、柾目面内では、 $\tan\delta$ の値は、繊維傾角が大きくなるほど大きくなり、 $\tan\delta$ のピークは、繊維傾角が30以上では、80℃付近に、繊維方向および繊維傾角10°では、測定温度範囲内に認められず、異方性が認められた。炭素繊維とエポキシ樹脂で構成された一軸配向型CFRPでは、繊維と繊維に直角方向で、 $\tan\delta$ にピークの現れる温度が一致した。従って、 $\tan\delta$ がピークとなる温度に異方性が認められるのは、次のように考えられた。繊維方向に負荷が加えられた場合、細胞壁の70～80%を占め、ミクロフィブリルが繊維方向に近い方向に配列している二次壁中層によって、負荷が支えられる。二次壁中層では、ミクロフィブリルとマトリックスは、負荷の方向に対し

て並列に近い配列をしており、また、ミクロフィブリルの弾性率が、リグニンのそれよりはるかに大きいので、マトリックスの軟化の影響は、顕著に現れない。しかし、繊維に直交する方向に負荷が加えられた場合、二次壁中層におけるミクロフィブリルとマトリックスは、負荷の方向に対し直列に配列することになり、外部変形にマトリックスの変形の影響が直接現れる。このことから、繊維方向に負荷が加えられた場合、複合細胞間層のリグニンの影響が顕著に現れ、繊維に直角方向に負荷が加えられた場合には、複合細胞間層及び二次壁中層のいずれに存在するリグニンの影響も受けるが、量的に多い後者のリグニンの影響が強く現れるものと思われる。細胞間層に存在するリグニンは、二次壁中層に存在するリグニンとは、縮合度や濃度が異なると報告されていることから、熱軟化の異方性は、複合細胞間層及び二次壁中層に存在するリグニンの構造の違いによって生じたものと推察できる。

エチレングリコールで膨潤した試料では、1度目の昇温過程において、乾燥履歴による相対弾性率変化のピークが約50℃に現れ、2度目の昇温過程では、そのピークは、認められなかった。2度目の昇温過程で、リグニンのミクロブラウン運動によると考えられるピークは、繊維に直角方向の試料に比べ、繊維方向の試料で約10℃高温側に現れた。針葉樹であるヒノキ材では、エチレングリコールで膨潤した試料と水で膨潤した試料に現れるピーク位置を比べると、前者の温度が約20℃低温側に現れたが、広葉樹であるカバ材では、両者で差異は、認められなかった。

第3章では、リグニンのミクロブラウン運動に基づく緩和についての帰属を確認すると共に、リグニン以外の構成成分、特に、ヘミセルロースの緩和の存在について調べた。5～95℃の温度範囲での相対弾性率変化あるいは $\tan\delta$ -温度曲線を詳細に見ると、その曲線は、非対称形を示しており、リグニンのミクロブラウン運動に基づくと考えた緩和の外に、測定範囲を外れた温度領域に、別の緩和の存

在することが予測された。そこで、ウダイカンバ材試料について、ヘミセルロースを抽出することを目的として、アルカリ処理及び水蒸気処理を、リグニンを抽出することを目的として、亜塩素酸処理を行った。飽水状態にした試料については、5～95℃、飽湿状態にした試料については、-150～-10℃の温度範囲で、動的粘弾性を測定した。また、リグニンのミクロブラウン運動に基づく緩和について、 $\tan\delta$ がピークとなる温度が、樹種によって異なるかどうかを調べるため、針葉樹材 10 種、暖温帯産広葉樹材 6 種及び熱帯産広葉樹材 6 種について測定を行った

2 度目以降の昇温過程での測定で、5～95℃の温度範囲に 1 つの緩和が認められた。この緩和の見掛けの活性化エネルギーの値は、ウダイカンバ材試料で 80kcal/mol、ヒノキ材試料で 75kcal/mol であった。-150～-10℃の温度範囲では、-100℃付近に吸着水及びメチロール基の運動に基づく緩和と、-40℃付近にこれまでに報告されていない緩和が認められた。-40℃付近の緩和の見掛けの活性化エネルギーの値は、24kcal/mol であった。15%濃度の水酸化ナトリウム抽出処理及び 200℃の飽和水蒸気による処理を行って、ヘミセルロースの大半を除去した試料では、-40℃付近の緩和は、消失したが、5～95℃に認められる緩和は、消失しなかった。亜塩素酸法を用いて脱リグニン処理した試料では、5～95℃に認められた $\tan\delta$ のピーク値は、減少した。また、セルロースについては、5～95℃の温度範囲には、 $\tan\delta$ のピークは、認められなかった。以上の結果から、-40℃付近の緩和は、ヘミセルロースのミクロブラウン運動に、5～95℃に認められる緩和は、リグニンのミクロブラウン運動に、それぞれ基づくものと考えられた。

リグニンのミクロブラウン運動に基づく緩和の生じる温度は、樹種により異なり、相対弾性率変化及び $\tan\delta$ がピークを示す温度は、暖温帯産の広葉樹材では 65℃付近、熱帯産の広葉樹材では 75℃付近、針葉樹材では 80℃付近であった。ピーク温度の異なる原因は、リグニンの構造における縮合度の違いによるものと推察された。

文 献

- 1) Goring, D. A. I. : *Pulp Paper Mag. Can.* , **64** ,T-517 (1963).
- 2) Sarkanen, K. V. ; Ludwig, C. H. : “Lignins” ,Wiley-Interscience ,1971 ,p.729-733.
- 3) Guputa, P. R. ; Rezanowich, A. ; Goring, D. A. I. : *Pulp Paper Mag. Can.* , **63** ,T-21 (1962).
- 4) Kleinert, K. N. ; Marraccini, L. M. : *Tappi.* , **47** ,605 (1964).
- 5) Johnson, F. ; Back, E. L. : *Sevensk Papperstidn.* , **69** ,199 (1966).
- 6) Takamura, N. : *Mokuzai Gakkaishi* , **14** ,75 (1968).
- 7) Hatakeyama, H. ; Nakano, J. ; Hatano, A. ; Migita, N. : *Tappi.* , **52** ,1724 (1969).
- 8) Baldwin, S. H. ; Goring, D. A. I. : *Sevensk Papperstidn.* , **71** ,646 (1968).
- 9) Sakata, I. ; Senju, R. : *J. Appl. Polym. Sci.* , **19** ,2799 (1975).
- 10) Cousins, W. J. : *Wood Sci. and Tech.* , **10** ,9 (1976).
- 11) Cousins, W. J. : *Wood Sci. and Tech.* , **12** ,161 (1978).
- 12) Salmen, N. L. ; Back, E. L. : *Tappi.* , **60** ,137 (1982).
- 13) Back, E. L. ; Salmen, N. L. : *Tappi.* , **65** ,107 (1982).
- 14) 奥山 剛 : ウッドミック, **11** (10) ,42 (1993).
- 15) 山田 正, 佐道 健, 白石信夫 : 材料試験 , **11** ,50 (1962).
- 16) 山田 正 : 京大演習林報 , **34** ,159 (1962).
- 17) 山田 正, 浦上弘幸, 白石信夫 : 材料 , **12** ,69 (1963).
- 18) Davidson, R. W. : *Forest Prod. J.* , **12** ,377 (1962).

- 19) 大迫靖雄, 山田 正 : 木材研究 ,**33** ,29 (1964).
- 20) 則元 京, 宮野寛文, 山田 正 : 木材研究 ,**34** ,37 (1965).
- 21) 則元 京, 山田 正 : 木材研究 ,**35** ,44 (1965).
- 22) Urakami, H. ; Nakato, K. : *Mokuzai Gakkaishi* ,**12** ,118 (1966).
- 23) 伏谷賢美 : 木材学会誌 ,**14** ,18 (1968).
- 24) 伏谷賢美 : 木材学会誌 ,**15** ,319 (1968).
- 25) Becker, H. ; Noach, D. : *Wood Sci. and Tech.* ,**2** ,213 (1968).
- 26) Becker, H. : *Holz Roh Werkstoff* ,**38** ,301 (1980).
- 27) 森泉 周, 伏谷賢美, 蕪木自輔 : 木材学会誌 ,**19** ,169 (1973).
- 28) Sadoh, T. ; Ohgoshi, M. : *Mokuzai Gakkaishi* ,**20** ,177 (1974).
- 29) Sadoh, T. : *Wood Sci. and Tech.* ,**15** ,57 (1981).
- 30) 中川洋介, 伏谷賢美, 蕪木自輔 : 東京農工大演習林報 ,**13** ,13 (1976).
- 31) Hoglund, H. ; Sohlén, U. ; Tistad, G. : *Tappi.* ,**59** ,144 (1976).
- 32) 青木 務, 山田 正 : 木材学会誌 ,**23** ,10 (1977).
- 33) 青木 務, 山田 正 : 木材学会誌 ,**23** ,107 (1977).
- 34) Hillis, W. E. ; Rosa A. N. : *Holzforschung* ,**32** ,68 (1978).
- 35) Hillis, W. E. ; Rosa A. N. : *Wood Sci. and Tech.* ,**19** ,57 (1985).
- 36) Vikstrom, B. ; Nelson, P. : *Tappi.* ,**63** ,87 (1980).
- 37) Salmen, N. L. : *J. Materials Sci.* ,**19** ,3090 (1984).
- 38) 飯田生穂 : 木材学会誌 ,**32** ,472 (1986).
- 39) 飯田生穂 : 木材学会誌 ,**35** ,875 (1989).
- 40) 佐藤快信, 伏谷賢美, 久保隆文 : 木材学会誌 ,**33** ,921 (1987).
- 41) 佐藤快信, 伏谷賢美, 久保隆文 : 木材学会誌 ,**36** ,709 (1990).
- 42) 佐藤快信, 伏谷賢美, 久保隆文 : 木材学会誌 ,**36** ,1027 (1990).
- 43) 古田裕三 : 京都府立大学修士論文 ,5-25 (1995).
- 44) 古田裕三, 矢野浩之, 梶田 熙 : 平成5年度日本木材学会レオロジー研究会
講演会要旨集 ,p.41-44 (1994).
- 45) 古田裕三, 矢野浩之, 梶田 熙 : 第45回日本木材学会大会要旨集 ,p.106 (1995).
- 46) 古田裕三, 則元 京, 矢野浩之 : 第47回日本木材学会大会要旨集, p.112 (1997).
- 47) Furuta, Y. ; Norimoto, M. ; Yano, H. ; Kajita, H. : Pacific Rim Bio-Based
Composites Symposium ,Kyoto ,Japan ,p.511 (1996).
- 48) 古田裕三, 矢野浩之, 梶田 熙 : 木材学会誌 ,**41** ,718 (1995).
- 49) 中野隆人, 古田裕三, 矢野浩之 : 木材学会誌 ,**43** ,532 (1997).
- 50) 古田裕三, 則元 京, 矢野浩之 : 木材学会誌 ,印刷中.
- 51) 例えば伏谷賢美ほか8名 : “木材の物理” ,文永堂出版 ,1991 ,p.34-36.
- 52) 有馬孝禮 : 木材学会誌 ,**18** ,349 (1972).
- 53) 例えば高橋 徹, 中山義雄 : “木材科学講座 3・物理” ,海青社 ,1995 ,p.32-33.
- 54) 槇永昌弘, 古田裕三, 矢野浩之, 梶田 熙 : 第45回日本木材学会大会要旨集,
p.107 (1995).
- 55) 古田裕三, 則元 京, 矢野浩之 : 第46回日本木材学会大会要旨集 ,p.523 (1996).
- 56) 古田裕三, 槇永昌弘, 矢野浩之, 梶田 熙 : 木材学会誌 ,**43** ,16 (1997).
- 57) 古田裕三, 矢野浩之 : 木材学会誌 ,**43** ,642 (1997).
- 58) 例えば鈴木正治ほか : “木質資源材料” ,海青社 ,1993 ,p.51-55.
- 59) 奥山 剛, 鈴木滋彦, 寺沢 真 : 木材学会誌 ,**23** ,609 (1977).
- 60) Mark, R. E. : “Cell Wall Mechanics of Tracheids” ,New Haven and London ,
Yale University Press ,1967 ,p.119.

- 61) Sakurada, I. ; Nukushina, Y. ; Ito, T. : *J. Polymer Sci.* ,**57** ,651 (1962).
- 62) Srinivasan, P. S. : *J. Indian Inst. Sci.* ,**4** ,222 (1941).
- 63) Tsoumis, G. : “Science and Technology of Wood” ,Van Nostrand Reinhold ,1991 ,p.39.
- 64) 原口隆英ほか9名 : “木材の化学” ,文永堂出版 ,1985 ,p.114-115.
- 65) 林 和男, 金川 靖, 寺沢 真 : 木材工業 ,**28** ,249 (1973).
- 66) 榊原 彰 : 木材学会誌 ,**18** ,265 (1972).
- 67) 例えば玉虫文一他7名 : “理化学辞典第3版増補版” ,岩波書店 ,1981 ,p.138.
- 68) 石丸 優, 水無瀬孝男 : 木材学会誌 ,**38** ,550 (1996).
- 69) 石丸 優, 丸田隆之 : 木材学会誌 ,**42** ,234 (1996).
- 70) 石丸 優, 山田賀久, 飯田生穂, 浦上弘幸 : 木材学会誌 ,**42** ,250 (1996).
- 71) 則元 京 : 木材工業 ,**39** ,319 (1984).
- 72) 則元 京, 林 昭三 : 昭和61年度科学研究費補助金研究成果報告書 (研究代表者 : 野淵 正, 佐伯 浩) ,p.55-63 (1987).
- 73) 相澤秀雄, 古田裕三, 矢野浩之, 梶田 熙 : 第46回日本木材学会大会要旨集 ,p.113 (1997).
- 74) 古田裕三, 相澤秀雄, 矢野浩之, 則元 京 : 木材学会誌 ,**43** ,725 (1997).
- 75) 小幡谷英一, 横山 操, 則元 京 : 木材学会誌 ,**42** ,243 (1996).
- 76) 則元 京 : 平成5年度科学研究費補助金 (一般研究B) 研究成果報告書 (課題番号04452290) ,2-5 (1994).
- 77) 樋口隆昌 : 木材研究資料 ,**7** ,1 (1973).
- 78) 例えば原口隆英ほか9名 : “木材の化学” ,文永堂出版 ,1985 ,p.111-112.

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始、御指導と激励を賜った京都大学木質科学研究所、則元 京教授、また、本論文のとりまとめに際し、多くの御教示を頂いた京都大学木質科学研究所、石原茂久教授及び川井秀一教授には、心から感謝の意を表します。

京都府立大学農学部、梶田 熙教授、浦上弘幸教授、石丸 優助教授、飯田生穂講師、矢野浩之講師、京都大学木質科学研究所、師岡淳郎助教授、北海道立林産試験場、中野隆人博士には、京都府立大学大学院修士課程在学中以来、多大なる御協力と御援助を賜りました。ここに深く感謝いたします。

東京大学農学部、有馬孝禮教授、京都大学木質科学研究所、野村隆哉助手、井上雅文助手、京都大学木質科学研究所研修員、小幡谷英一博士、宮崎木材(株)北村真祐氏、大建工業(株)、榎永昌弘氏、京都大学大学院農学研究科大学院生、相澤秀雄氏には、それぞれの立場から有益な御指導、御助言、御援助を賜りました。ここに、深く感謝いたします。

最後に、試料の作製に御協力頂いた、(株)ウッドレックス及び宮崎木材(株)の皆様、終始暖かい御協力と御援助を賜った、京都大学木質科学研究所木質バイオマス部門物性制御分野の各位、京都府立大学農学部木質材料科学研究室及び木材工学研究室の各位には、心より感謝の意を表します。